A. BLAGA • G. ROBU

CHIMIA ŞI TEHNOLOGIA POLIMERILOR PENTRU PELICULE

Scanned with OKEN Scanner

Prof. dr. ing. AUREL BLAGA Dr. ing. CONSTANTIN ROBU

CHIMIA ŞI TEHNOLOGIA POLIMERILOR PENTRU PELICULE

Scanned with OKEN Scanner

Redactor : Ing. MARIANA GEORGESCU
Tehnoredactor : ELLY GORUN
Coperta : MIHAIL BOITOR

Bun de tipar : 13.I.1977. Coli de tipar : 23,50.
Tiraj : 1350 + 20+ 75. C.Z 678.5 : 541.6

Tiparul executat sub comanda
nr. 645 la
Întreprinderea Poligrafică
„13 Decembrie 1918"
str. Grigore Alexandrescu nr. 89—97
București,
Republica Socialistă România

PREFAȚA

Scopul acestei lucrări este de a realiza o introducere în principiile chimiei și tehnologiei polimerilor pentru pelicule și este destinată absolvenților facultăților de chimie și de inginerie chimică.

În ultimii ani dezvoltarea impetuoasă a industriei polimerilor din România și în cadrul acestora a polimerilor pentru pelicule a impus realizarea unei lucrări care să cuprindă principiile fundamentale de formare a acoperirilor organice, caracterizarea polimerilor pentru realizarea produselor peliculogene, metodele specifice de reticulare, noțiuni despre adeziunea la substrat și relația dintre structura macromoleculară și proprietățile peliculei obținute.

De asemenea, a fost necesară o trecere în revistă a polimerilor care se utilizează în produsele peliculogene, insistîndu-se mai ales asupra acelora mai puțin cunoscuți care formează astăzi baza de lucru a industriei moderne și aceea de pornire în dezvoltarea tehnologiilor și produselor necesare rezolvării problemelor puse în fața acestei importante ramuri industriale de industriile consumatoare.

Dezvoltarea acestora din urmă, nevoile specifice ale industriei moderne, ca de exemplu combaterea poluării mediului înconjurător, au schimbat orientarea industriei materialelor peliculogene de la polimerii clasici (alchidici, fenolici, aminici, nitrocelulozici) spre

Scanned with OKEN Scanner

polimerii solubili în apă, cărora li s-a dedicat un capitol special în lucrare.

De asemenea, cerințele multiple de creștere a capacității protectoare a peliculelor au condus la utilizarea din ce în ce mai frecventă a polimerilor epoxidici, poliuretanici, vinilici, acrilici, siliconici tratați mai dezvoltat în lucrare.

În lucrare se face referire, de asemenea, la polimerii fabricați la noi în țară, rezultat al cercetărilor științifice proprii.

Lucrarea, sperăm că va da un material de lucru și un punct de pornire pentru acei care lucrează în această industrie în producție și cercetare și care doresc să contribuie la dezvoltarea ei la nivelul cel mai înalt al tehnicii mondiale.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Prefață 3

1. **Principii fundamentale în formarea peliculelor** 9
   1.1. Noțiuni introductive 9
   1.2. Metode de formare a peliculelor 10
   1.3. Forțe de valență 13
   1.4. Molecule polare și nepolare 17
   1.5. Energie de coeziune 20

2. **Fncționalitatea și formarea polimerilor** 22
   2.1. Funcționalitate și gradul de polimerizare 22
   2.2. Policondensarea 27
   2.3. Polimerizarea 31
   2.4. Copclimerizarea 36
   2.5. Polimerizarea ionică și coordinativă 37
      2.5.1. Polimerizarea cationică 38
      2.5.2. Polimerizarea anionică 39
      2.5.3. Polimerizarea coordinativă 40

3. **Caracterizarea polimerilor pentru pelicule** 42
   3.1. Mase moleculare 42
   3.2. Metode de determinare a maselor moleculare 44
      3.2.1. Analiza grupelor funcționale 44
      3.2.2. Metode de ultramicroscopie și microscopie electronică 44
      3.2.3. Metoda crioscopică 45
      3.2.4. Metoda ebulioscopică 46
      3.2.5. Metoda scăderii presiunii de vapori 46
      3.2.6. Metoda presiunii osmotice 47
      3.2.7. Metoda difuziei și a sedimentării 49
      3.2.8. Metoda vîscozității 51
      3.2.9. Analiza prin difuzia luminii 54
   3.3. Cristalinitatea polimerilor 56
      3.3.1. Comparația din T_g și T_m 56
      3.3.2. Factorii care determină cristalizarea 59
      3.3.3. Termodinamica cristalizării 61
      3.3.4. Parametrii care influențează cristalizarea 62
      3.3.5. Efectul copolimerizării 64
      3.3.6. Efectul elongației asupra cristalinității 65
      3.3.7. Parametrii moleculari 66
   3.4. Proprietăți intrinseci ale polimerilor 69
      3.4.1. Solubilitatea polimerilor 69

Scanned with OKEN Scanner

3.4.2. Termodinamica soluțiilor de polimeri 71
3.4.3. Compatibilitatea polimerilor 73
3.4.4. Vîscozitatea soluțiilor diluate 74
3.4.5. Difuzia și vîscozitatea 75
4. Metode de polimerizare 81
4.1. Polimerizarea în sisteme omogene 81
4.1.1. Polimerizarea în masă 82
4.1.2. Polimerizarea în soluție 82
4.2. Polimerizarea în sisteme eterogen 83
4.2.1. Polimerizarea în suspensie 83
4.2.2. Polimerizarea în emulsie 84
5. Adeziunea și proprietățile mecanice ale peliculelor 86
5.1. Principiile fundamentale ale adeziunii 86
5.2. Adeziunea pe substraturi specifice 88
5.2.1. Adeziunea pe metale 89
5.2.2. Adeziunea pe materiale plastice 90
5.2.3. Adeziunea pe lemn și hîrtie 90
5.2.4. Adeziunea pe produse ceramice 91
5.3. Proprietățile viscoelastice ale peliculelor 91
5.3.1. Proprietăți mecanice 92
5.3.2. Temperatura de tranziție cristalină 93
5.3.3. Stressul, efortul și modulul 93
5.4. Influența structurii asupra proprietăților mecanice ale acoperirilor 95
6. Produse naturale și derivații acestora 97
6.1. Cauciucul și derivații săi 97
6.1.1. Cauciucul ciclizat 98
6.1.2. Cauciucul clorurat 99
6.2. Rășini naturale 103
6.2.1. Șelacul 103
6.2.2. Damarul 103
6.2.3. Copalul 104
6.2.4. Colofoniul 104
6.3. Derivații celulozici 112
6.3.1. Celuloza 112
6.3.2. Eterii celulozici 121
6.4. Alte produse naturaîe 123
6.4.1. Asfaltul 123
6.4.2. Amidonul 124
6.4.3. Cazeina 125
7. Rășini sintetice de policondensare 126
7.1. Rășini fenolice 126
7.1.1. Generalități 126
7.1.2. Tipuri de rășini fenolice 138
7.1.3. Rășini fenolice pentru lacuri 139
7.2. Rășini amino- și amido-formaldehidice 151
7.2.1. Rășini de uree-formaldehidă 151
7.2.2. Rășini ale esterilor acidului carbamidic 155
7.2.3. Rășini melaminoformaldehidice 156
7.2.4. Alte rășini triazinice 161
7.2.5. Rășini din sulfonamide și anilină 161

Scanned with OKEN Scanner

7.3. Rășini din hidrocarburi aromate și formaldehidă 162
7.4. Rășini poliesterice 163
7.4.1. Materii prime pentru sinteza rășinilor poliesterice 164
7.4.2. Rășini alchidice 168
7.4.3. Rășini poliesterice nesaturate 184
7.4.4. Policarbonați 195
7.4.5. Poliesteri din aducți Diels-Alder 195
7.5. Rășini aldehidice și cetonice 196
7.6. Rășini poliamidice 199
7.6.1. Acizi grași dimerizați 200
7.6.2. Poliamide termoplastice 203
7.6.3. Poliaminoamide 204
7..7. Alte rășini de policondensare 206
7.7.1. Rășini poliimidice 206
7.7.2. Polihidantoine 209
7.7.3. Polimeri cu sulf 210
7.7.4. Polispirani 211
7.7.5. Polieteri clorurați 212
7.7.6. Derivați clorurați ai difenilului 212
7.7.7. Polimeri arcmatici 212

8. Rășini sintetice de poliadiție 214

8.1. Rășini poliuretanice 214
8.1.1. Generalități 214
8.1.2. Materii prime pentru peliculele poliuretanice 215
8.1.3. Reacții de formare ale poliuretanilor 229
8.2. Rășini epoxidice 235
8.2.1. Sinteza rășinilcr epoxidice care conțin gruparea glicidil 236
8.2.2. Sinteza rășinilcr epoxidice prin oxidarea olefinelor sau din cloracetili 242
8.2.3. Proprietățile rășinilor epoxidice 245
8.2.4. Întărirea rășinilcr epoxidice 248

9. Rășini solubile în apă 263

9.1. Generalități 263
9.2. Rășini sintetice de policondensare solubile în apă 264
9.2.1. Rășini aminice 264
9.2.2. Rășini fenolice 268
9.2.3. Rășini alchidice și pcliesterice 270

9. 3. Rășini de poliadiție solubile în apă 277

9.3.1. Uleiuri maleinizate 277
9.3.2. Rășini epoxidice 278
9.3.3. Rășini pcliuretanice 279
9.4. Rășini de polimerizare solubile în apă 279

10. Rășini sintetice de polimerizare 281

10.1. Etilene substituite 282
10.2. Materii prime și procese 285
10.3. Forma de prezentare a pclimerilor vinilici în peliculogene 289

Scanned with OKEN Scanner

10.4. Hidrocarburi alifatice și derivați 291
10.4.1. Polietilena 291
10.4.2. Polipropilena 294
10.4.3. Polietilena clorurată 294
10.4.4. Polietilena clorosulfonaiă 295
10.4.5. Polimeri polivinilici fluorurați 296
10.4.6. Polibutena 298
10.4.7. Butilcauciucul 300
10.4.8. Parafina clorurată 300
10.5. Compuși vinil și viniliden alifatici 301
10.5.1. Policlorura de vinil 301
10.5.2. Copolimeri ai clorurii de vinil-acetat de vinil 303
10.5.3. Poliacetatul de vinil 306
10.5.4. Polivinilalcoolul 308
10.5.5. Polivinilacetali 309
10.5.6. Policlorura de viniliden 311
10.5.7. Copolimeri ai clorurii de viniliden 312
10.6. Compuși vinilaromatici 313
10.6.1. Polistirenul 313
10.6.2. Copolimeri butadien-stiren 314
10.7. Compușii vinil heterociclici 315
10.7.1. Polivinilpirolidona 315
10.8. Rășini acrilice 316
10.8.1. Generalități 316
10.8.2. Polimerizarea derivaților acrilici și metacrilici 319
10.9. Rășini de inden și cumaronă 340
11. **Rășini siliconice** 342
Bibliografie 373

1

PRINCIPII FUNDAMENTALE ÎN FORMAREA PELICULELOR

1.1. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

Tehnica acoperirilor folosește o mare varietate de materiale capabile să formeze pelicule. Acestea cuprind uleiuri sicative, lacuri, rășini sintetice și alte produse cu grad ridicat de polemerizare. De obicei materialele capabile să formeze pelicule sînt dizolvate în solvenți volatili, avînd o consistență corespunzătoare pentru aplicare prin pensulare, pulverizare, imersie sau o altă metodă de aplicare. Pentru reducerea timpului necesar de trecere a peliculei din stare lichidă în stare solidă, se adaugă majorității uleiurilor și rășinilor sintetice sicativi metalici. Această trecere din starea lichidă într-o peliculă solidă are loc la temperatura mediului ambiant sau la temperaturi mai ridicate.

Pentru realizarea unor acoperiri opace este necesar un adaos de pigmenți în peliculă. Pigmenții sînt pulberi negre, albe sau colorate, insolubile în materialul de formare a peliculei. În procesul de fabricare a vopselelor pigmentul este amestecat și fin dispersat în materialul de formare a peliculei. Acest material este cunoscut în practica industrială drept vehicul, deoarece conține pigmentul în suspensie. După ce vopseaua este aplicată solventul se evaporă, iar materialul de formare a peliculei leagă particulele de pigment într-o peliculă continuă. Din acest motiv, materialul de formare este denumit *liant al pigmentului*.

Materialele de formare a peliculelor se transformă din starea lichidă în starea solidă printr-o varietate de metode. Peliculele obținute pe baza diverselor materiale de formare prezintă un domeniu larg de proprietăți. Unele pelicule sînt foarte flexibile, altele sînt rezistente și

Scanned with OKEN Scanner

elastice sau dure și rigide. Prin diverse combinații se pot realiza cerințele acoperirilor pentru industrie sau construcții. Durabilitatea unei acoperiri este determinată, în primul rînd, de către schimbările care au loc în materialul de formare a peliculei, în condițiile respective de exploatare. În cazul acoperirilor pigmentate, pigmentul asigură culoarea și opacitatea și totodată contribuie la duritate. În multe cazuri pigmentul conferă protecție împotriva degradării materialului de formare a peliculei de către razele ultraviolete. În acoperiri care conțin pigmenți bazici, ca de exemplu oxid de zinc, are loc o reacție chimică dintre pigment și componentele acide ale materialului de formare a peliculei. Această reacție duce la formarea unor săpunuri metalice, care au, la rîndul lor, o influență asupra propietăților fizice ale acoperirilor. În general însă, în majoritatea acoperirilor au loc schimbări minore ale pigmentului pe durata vieții acestora. Spre deosebire, materialul de formare sau liantul pigmentului este într-o stare de continuă schimbare, începînd cu data de aplicare a vopselei pînă la data de revopsire, ca urmare a deteriorării peliculei, astfel că viteza de schimbare a liantului în condițiile de exploatare a peliculei determină viabilitatea acoperirii.

1.2. METODE DE FORMARE A PELICULELOR

În general sînt cunoscute trei metode în care materialul de formare a peliculelor se transformă din starea lichidă în starea solidă:

— evaporarea solventului;
— oxidarea;
— polimerizarea.

Prima metodă poate fi exemplificată prin uscarea unei pelicule pe bază de esteri ai celulozei. O soluție de nitroceluloză într-un amestec de solvenți adecvați, aplicată pe un suport, se usucă prin simpla evaporare a solvenților, rezultînd o acoperire formată dintr-o peliculă continuă de nitroceluloză. Evaporarea solvenților poate fi realizată în condiții de temperatură normală, sau evaporarea poate fi accelerată prin încălzirea obiectului acoperit într-un cuptor. Acest ultim procedeu este în general folosit în operațiile de vopsire industrială.

A doua metodă poate fi exemplificată prin uscarea uleiurilor de in. Astfel, dacă un suport este acoperit printr-o peliculă subțire de ulei de in, ea absoarbe oxigenul din aer și își schimbă starea lichidă într-o peliculă solidă. Această metodă este folosită în cazul uleiurilor sicative, a rășinilor alchidice oxidative și a multor alte materiale de formare a peliculelor. Ca rezultat al oxidării acestor materiale, se formează legături între două sau mai multe molecule, rezu ltînd o structură polime-

Scanned with OKEN Scanner

rică. Procesul este cunoscut sub denumirea de polimerizare auto-oxidativă.

A treia metodă este polimerizarea. Se deosebesc aici două procedee şi anume: policondensarea şi polimerizarea prin adiţie. Policondensarea are loc atunci cînd, de exemplu, răşini fenolice termoreactive sînt reticulate prin încălzire la temperaturi între 100 şi 200°C. În acest proces o moleculă mică, de obicei apa, este eliminată între două molecule de formare a peliculei, producînd astfel o legătură chimică între el. Polimerizarea prin adiţie are loc cînd molecule nesaturate, ca de exemplu stiren sau clorură de vinil, sînt activate prin intermediul unor catalizatori corespunzători, astfel că ele se unesc pentru a forma molecule mari.

Procesul specific prin care are loc formarea peliculei depinde de compoziţia chimică a materialului de formare a peliculei şi de caracteristica cunoscută sub denumirea de funcţionalitate. Astfel de material de formare, care are o funcţionalitate egală cu 2, este capabil să formeze numai un polimer linear. Dacă materialul de formare are o funcţionalitate de 3, el este capabil să formeze structuri polimerice tridimensionale. Produsele cu structură de polimeri lineari sînt cunoscute sub denumirea de termoplaste şi totodată ca materiale neconvertibile, pentru că se înmoaie la căldură şi rămîn solubile. Produsele avînd o structură polimerică tridimensională sînt cunoscute sub denumirea de termorigide şi totodată ca materiale convertibile, pentru că nu se înmoaie la încălzire, devin însă insolubile în solventul din care au fost aplicate. Formarea peliculelor este însă mult mai complexă decît în cele descrise mai înainte, fenomenul este deosebit datorită în special multiplelor variabile posibile şi, în consecinţă, multitudinii de tipuri de pelicule şi acoperiri ce pot fi construite. Datorită acestei complexităţi în formarea şeliculelor este necesară luarea în considerare a unor principii chimice pi fizice legate de această formare.

Factorii fundamentali în formarea unei pelicule sînt:

— compoziţia chimică;
— funcţionalitatea materialului de formare;
— tipul şi gradul de polimerizare a materialului de formare.

Aceşti factori sînt într-o strînsă legătură; astfel, gradul de funcţionalitate depinde de numărul unor grupe reactive din compoziţia chimică, iar abilitatea de a polimeriza este legată de tipul şi poziţia grupelor reactive. Desigur că fiecare factor îşi are însă importanţa sa particulară. Majoritatea materialelor de formare a peliculelor au structură organică şi sînt constituite din atomi de carbon şi hidrogen; conţin, de asemenea, oxigen, azot sau clor. Tipul şi poziţia acestor elemente determină dacă produsul este o hidrocarbură, ester, eter, amidă, răşină aminică etc., iar proprietăţile specifice ale peliculelor sînt asociate de compoziţia chimică a produsului. Aceste proprietăţi cuprind gradul relativ de reac-

Scanned with OKEN Scanner

tivitate chimică, sensibilitatea la apă și alcalii și tipul de solvent necesar. De exemplu, peliculele formate din hidrocarburi, ca ceara de parafină sau polietilenă sînt rezistente la atacul acizilor sau a alcaliilor, dar peliculele pe bază de esteri sînt distruse prin saponificare cu alcalii. Rășinile alchidice conțin, de asemenea, grupe esterice. Din această cauză peliculele alchidice sînt într-o oarecare măsură sensibile la alcalii. Această sensibilitatea poate fi redusă prin cuplarea rășinilor alchidice cu rășini fenolice sau rășini aminice, acestea neavînd grupe esterice. Uleiul de in este saponificat cu mult mai repede decît pelicula uscată obținută din ulei, pentru că legăturile formate între molecule în procesul de uscare sînt mult mai rezistente la alcalii decît grupele esterice. De altfel și solubilitatea materialului de formare a peliculei depinde de structura sa chimică. Materialele de formare hidrocarbonate sînt solubile în solvenți hidrocarbonați, esterii în solvenți esterici ș.a. De asemenea, gradul de polimerizarea este un factor important în solubilitate.

Funcționalitatea materialului de formare a peliculei arată dacă acesta poate fi sau nu polimerizat și, de asemenea, tipul de polimer care poate fi obținut. Acizii monobazici, ca acidul acetic, poate reacționa cu un alcool monohidroxilic pentru a produce un ester, acetatul de etil. În acet caz, atît acidul, cît și alcoolul sînt monofuncționali, iar produsul este un ester care nu poate polimeriza. Dacă însă reacționează un acid dibazic — acidul tereftalic — cu un dialcool — glicol — se va obține un polimer linear pentru că fiecare dintre reactanți este bifuncțional. În consecință, o simplă gîndire ne va arăta că folosind materiale trifuncționale se vor obține reticulări, respectiv polimeri tridimensionali. Desigur că punctele reactive nu trebuie să fie în materialele respective numai grupe acide sau alcoolice. Orice punct reactiv în moleculă, prin care se poate realiza o legătură la altă moleculă, poate fi considerat ca punct funcțional potențial sau grupă funcțională. Sistemul nesaturat în uleiuri sicative, în stiren sau în etilenă, este o grupă funcțională pentru că polimerii din aceste materiale se obțin prin reacția grupelor nesaturate.

Polimerizarea este un alt factor fundamental important în formarea peliculei pentru că tipul și gradul de polimerizare influențează direct propietățile fizice ale peliculei. Pelicule rezistente și continue nu pot fi realizate din molecule sau monomeri avînd dimensiuni reduse. Stirenul este un lichid volatil, în timp ce polistirenul este un material solid. Uleiul de in este un lichid, iar pelicula uscată din ulei de in este un solid cauciucos. Conversia uleiului se datorește polimerizării autooxidative ce produce legături chimice între moleculele individuale ale uleiului.

Gradul pînă la care monomerul este polimerizat determină mărimea moleculei sau greutatea moleculară a polimerului. Gradul de polimerizare are influență și asupra proprietăților fizice ale polimerului. Un polimer cu un grad de polimerizare mai ridicat este, de obicei, mai

Scanned with OKEN Scanner

rezistent și mai dur decît un polimer cu un grad de polimerizare mai scăzut, ambii fiind constituiți din același monomer. Din păcate însă, polimerii cu un grad ridicat de polimerizare sînt mult mai greu solubili, iar soluțiile lor sînt mult mai vîscoase decît soluțiile polimerilor cu grad redus de polimerizare. Acest lucru înseamnă că polimerii cu masă moleculară mare necesită mai mult solvent decît polimerii cu masă moleculară mică pentru a fi aduși la vîscozitatea corespunzătoare aplicării ca pelicule. Din moment ce o cantitate mai mare de solvent duce la un procent mai mic de substanțe solide în soluție, logic vor apărea costuri suplimentare în realizarea unei pelicule de o anumită grosime. Ca urmare, costurile de aplicare vor crește și totodată se vor mai adăuga și costuri suplimentare datorită unui consum majorat de solvenți. Datorită acestui fapt în practică se ajunge la un compromis în alegerea polimerilor, între propietățile maxime la peliculei și costul aplicării.

1.3. FORȚE DE VALENȚĂ

Discuțiile preliminare asupra celor trei factori fundamentali de formare a peliculei au arătat că structura peliculelor este formată din agregate moleculare de diverse forme și mărimi. În continuare se vor lua în considerare forțele care leagă atomii în molecule și care leagă moleculele în agregate sau micelii și, de asemenea, acele forțe care leagă miceliile între ele pentru a produce pelicule finite. Există multe tipuri de forțe ce acționează între molecule și sînt multe gradații ale aceleiași forțe în acțiune. Practic, forțele de legătură dintre diverse structuri se clasifică în forțe de valență primare și forțe de valență secundare. Forțele de valență primare sînt legături chimice directe care acționează specific între atomi, într-o moleculă sau între doi atomi în molecule diferite, iar forțele de valență secundare sînt forțe reziduale la suprafața moleculelor. Ambele forțe mențin moleculele într-un tot denumit fibrili, micelii, etc., dar forțele de valență primare sînt mai puternice decît forțele de valență secundare.

Forțe de valență primare. Majoritatea polimerilor cu aplicații în industria de policulogene au atomii din structura principală sau laterală unuiți prin legături covalente, caracterizate prin energii de legătură în exces de circa 50 cal. mol^{-1} și stabili la majoritatea influențelor fizice [1]. Procesele fizice normale de deformare, fuziune și solubilizare nu modifică această structură de bază. Excepțional, procese fizice pot duce la localizarea unor forțe suficient de intense pentru a rupe legătura primară ca, de exemplu, în procesele de masticare a cauciucului sau în tratarea polimerilor cu ultrasunete intense. În alte cazuri, legăturile primare sînt rupte numai prin mijloace chimice convenționale, iar schim-

Scanned with OKEN Scanner

bările calitative care au loc decurg după principii chimice normale. Astfel, un polimer polimetilenic se comportă chimic ca și o hidrocarbură normală, nylonul ca o amidă substituită iar polietilenoxidul ca un eter alifatic, în timp ce dublele legături și legăturile esterice ale polietilenmaleatului reacționează la fel ca cele ale dietilmaleatului.

Ruptura legăturilor în lanțul principal al structurii duce la scăderea masei moleculare. Această degradare poate fi un proces întîmplător ca, de exemplu, în hidroliza poliesterilor sau o „rupere" ca și în cazul reacției de piroliză a polimetilmetacrilatului. Aceste principii predomină, indiferent dacă polimerul este linear, ramificat sau reticulat tridimensional. Același lucru poate fi spus despre reacțiile lanțurilor laterale atașate structurii principale. Polimerii stirenului, ai acetatului de vinil și ai acidului acrilic conțin lanțuri polietilenice cu grupe de fenil, acetat și carboxil. Grupele de acetat ale polivinilacetatului pot fi hidrolizate iar grupele carboxil ale poliacrilatului pot fi transformate în săruri sau esteri.

Acest lucru înseamnă însă că reacțiile polimerilor sînt întotdeauna identice cu cele care au loc în domeniul moleculelor mici. Pe măsură ce greutatea moleculară crește, influențele sterice pot restrînge posibilitatea grupelor funcționale de a ataca reactanți, în timp ce tendința maselor moleculare ridicate este de a se asocia și a forma produse cu solubilitate redusă și care pot duce la reacții eterogene de difuzie, observate în special în cazul polimerilor cu reticulare tridimensională înaintată. În aceste cazuri, atacul poate avea loc numai la suprafață sau printr-un proces de penetrare înceată a reactantului în masa insolubilă a polimerului. Dacă reacția duce la formarea unui produs solubil, atacul va fi neînpiedicat, iar viteza va depinde de suprafața expusă; în caz contrar, reacția progresează ușor prin difuzie sau este oprită prin acțiunea de protecție a produsului insolubil. Alte deviații de la propietățile produselor cu masa moleculară redusă apar dacă în treptele elementare ale reacției respective participă mai mult de o grupă funcțională în molecula polimerului. Există multe exemple citate în literatură în care vitezele de reacție în polimeri diferă de cele ale modelului monomeric, datorită efectelor specifice ale grupelor învecinate asupra solvolizei, catalizei sau asupra altor factori [2].

Structura valenței primare a polimerilor are o influență deosebită asupra formei moleculelor și implicit asupra proprietăților ce derivă din aceasta, dar nu influențează în aceeași măsură caracteristicile fizico-chimice ca în cazul moleculelor mici. Ca reazultat al rotației libere în jurul unor legături monovalente, moleculele polimerului pot primi multe configurații, iar segmenții au un grad ridicat de mobilitate. Astfel se poate imagina o macromoleculă lineară extinsă la maxim sub forma unui fir sau puternic încolăcită sub forma unei sfere. De fapt molecula își schimbă continuu forma ca rezultat al mișcării termice și va exista o

Scanned with OKEN Scanner

medie statistică probabilă a structurii, indiferent de acțiunile mediului înconjurător. Structura primară a moleculei influențează într-o oarecare măsură configurația obținută. Dublele legături, de exemplu, impun un element de rigiditate și posibilitatea unui izomerism local de tip *cis-trans*. Atomii de carbon asimetrici pot introduce efecte de stereoizomerie. Acest lucru poate să nu apară în polimerii sintetizați după metode tradiționale, dar formează structuri foarte regulate în sinteza tehnicii stereospecifice de tip Ziegler-Natta, avînd toate centrele asimetrice în aceeași configurație — polimeri izotactici — sau alternați în mod regulat — polimeri sindiotactici. Procesele de ramificare a unui polimer duc în general la o reducere a diametrului probabil statistic al bobinei. Prezența unor grupe de substituenți voluminoși previn încolăcirea lanțurilor, influențînd acțiunea forțelor de valență secundare, care acționează între molecule. Reticulările tridimensionale la rîndul lor conduc la o rigidizare a sistemului. Prezența grupelor puternic polare, a grupelor ionizabile și a centrelor de legături de hidrogen, influențează interacțiunile secundare intra- și intermoleculare. Astfel moleculele unui polielectrolit ionizat tind să expandeze într-o soluție datorită unei repulsii mutuale a sarcinilor de pe lanț, iar legături de hidrogen într-o poliamidă, cauzează asociații puternice între molecule, ducînd la scăderea solubilității și la creșterea rezistenței mecanice.

Din studiile făcute asupra pozițiilor atomilor în moleculă și a energiei de formare și disociere moleculară, este posibilă stabilirea energiilor tipice și lungimea legăturilor de valență primare. În tabelul 1.1 sînt redate cîteva din aceste propietăți de un interes deosebit în sistemele macromoleculare. Unghiurile între legăturile primare succesive și care stau la baza structurii obișnuite a polimerilor variază între 105 și 113°C.

Tabelul 1.1. **Lungimi tipice ale legăturilor primare** [3]

Legătura	Lungimea legăturii, Å	Anergia de disociere kcal/mol
C—C	1,54	83
C=C	1,34	146
C—H	1,10	99
C—N	1,47	73
C≡N	1,15	213
C—O	1,46	86
C=O	1,21	179
C—F	1,32—1,39	103—123
C—Cl	1,77	81
N—H	1,01	93
O—H	0,96	111
O—O	1,32	35

Scanned with OKEN Scanner

Forțe de valență secundare. După cum este cunoscut, forțele de valență secundare sînt forțe reziduale la suprafața moleculelor. Ele sînt cunoscute ca forțe van der Waals, datorită lucrărilor pe care le-a efectuat van der Waals în acest domeniu. Aceste forțe sînt un rezultat al atracției unor zone active electrostatice din structura moleculară. O moleculă conține atît sarcini pozitive cît și negative, dar din moment ce sarcinile sînt echilibrate electric, molecula este electrică neutră. Cînd poziția sarcinilor pozitive și negative într-o moleculă este simetrică, atunci molecula este cunoscută ca o moleculă nepolară. Diferența în polaritate a moleculelor afectează mărimea forțelor de valență secundare între ele. În general, între molecule nepolare, forțele de valență secundare sînt slabe, spre deosebire de cele dintre molecule polare care sînt foarte puternice. Din moment ce există un domeniu larg în gradul de polaritate al moleculelor și care începe de la valoarea zero, există un domeniu corespunzător al valorii forțelor de valență secundare, care acționează între molecule. Se constată că aceste forțe cresc pe măsură ce crește mărimea moleculelor, ca urmare a creșterii proporționale a numărului grupelor polare sau nepolare din moleculă.

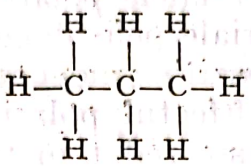
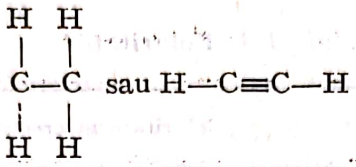
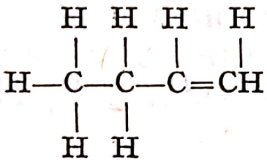
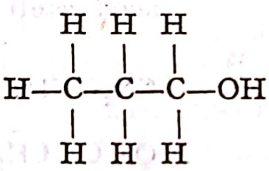
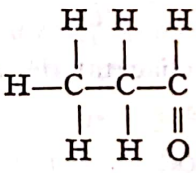
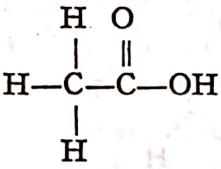
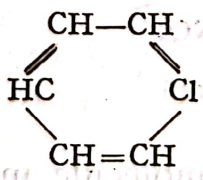
Forțele intermoleculare sînt de trei tipuri: de dipol, de dipol indus și de dispersie. Energia de legătură a acestor forțe variază între 2 și 10 cal. mol^{-1} și în consecință au o mare influență asupra proprietăților fizice. În absența unor substituenți polari puternici, predomină forțele de dispersie. Deși are loc o repulsie dacă o moleculă se apropie de alta la o distanță mai mică decît 3—5A, din punct de vedere pratic ele se consideră forțe de atracție. Ele sînt independente de temperatură și variază invers cu distanța intermoleculară. Apropierea excesivă este posibilă numai dacă moleculele au o structură regulată. Moleculele cu formă neregulată și cele care conțin substituenți voluminoși nu se pot apropia și de aceea, în aceste cazuri, forțele intermoleculare sînt relativ scăzute.

Legătura de hidrogen poate fi privită ca o legătură secundară puternică, energia de legătură fiind de 5—10 cal. mol^{-1}. Caracterul ei este puternic ionic și formează legături numai cu O, N, F și Cl, care sînt puternic electronegative, avînd fiecare o pereche de electroni liberi.

Dipolmomentul ne dă o indicație asupra mărimii forțelor de valență secundare, acestea fiind funcție de mărimea sarcinii electrice și de distanță între ele. Valorile dipolmomentului sînt date în unități Debey (10^{-18}esu) și reprezintă suma sarcinilor electronice înmulțite cu distanța dintre ele. Din tabelul 1.2 se poate constata că moleculele nepolare au structuri simetrice și că dipolmomentul lor este egal cu zero. Moleculele polare au structuri asimetrice și dipolmomentul lor variază de la 0,37 la 2.71, iar valoarea dipolmomentului este funcție atît de puterea sarcinilor, cît și de aranjamentele asimetrice.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.2. **Molecule polare și nepolare**

			Dipol moment Unități Debey (10^{-18} esu)
Hidrocarburi saturate		simetric	0
Hidrocarburi nesaturate		simetric	0
Hidrocarburi nesaturate		asimetric	0,37
Alcool		asimetric	1,66
Cetonă		asimetric	2,71
Acid carboxilic		asimetric	1,40
Compus ciclic		asimetric	2,25

1.4. MOLECULE POLARE ȘI NEPOLARE

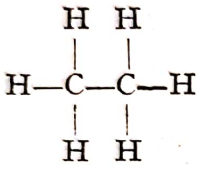
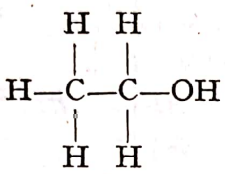
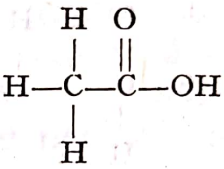
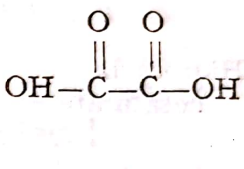
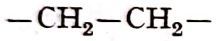
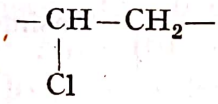
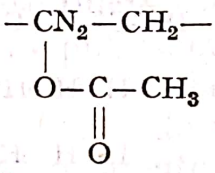
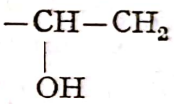
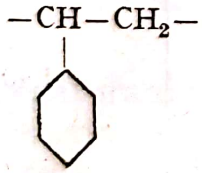
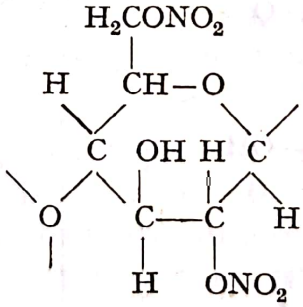
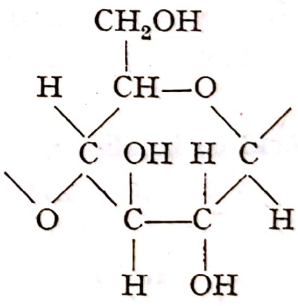
Înțelegerea caracteristicilor polare și nepolare a moleculelor este obligatorie în formularea polimerilor destinați pentru materiale peliculogene. După cum s-a menționat, gradul de polaritate al moleculelor

352.698

Scanned with OKEN Scanner

care formează materiale termoplastice este o indicație a forței de atracție dintre molecule și, în consecință, o măsură a rezistenței peliculelor obținute. În cele ce urmează se vor vedea că solubilitatea materialelor este funcție de polaritatea lor. În general, materialele nepolare sînt solubile în solvenți nepolari, iar materialele polare sînt solubile în solvenți polari. Posibilitatea unor materiale peliculogene de a se amesteca unul cu altul pentru a forma compoziții omogene este, de asemenea, funcție de polaritatea lor relativă. Efectul polarității relative asupra solubilității și coeziunii moleculare este redat în tabelul 1.3.

Tabelul 1.3. **Polaritatea**

	Nepolar			Polaritate în creștere →
(a)				
	etan	etanol	acod acetic	acid oxalic
(b)				
	polietilenă	policlorură de vinil	poliacetat de vinil	alcool polivinilic
(c)				
	Polistiren	Celuloză nitrată	Celuloză	

Dacă se iau în considerare patru molecule mici, din grupa (a), se observă că etanul are o structură simetrică, iar celelalte trei molecule au o structură asimetrică. Acest lucru arată că etanul este un material nepolar, în timp ce alcoolul etilic, acidul acetic și acidul oxalic sînt materiale polare. Etanul este o hidrocarbură simplă care este solubilă în alte hidrocarburi, dar insolubil în apă. Alcoolul etilic este miscibil cu multe

Scanned with OKEN Scanner

hidrocarburi și de asemenea cu apa. Acidul acetic și acidul oxalic sînt acizi care sînt practic insolubili în hidrocarburi, dar sînt solubili în apă. Hidrocarburile sînt materiale nepolare, pe cînd apa este un material foarte polar. Din această cauză diferențele de solubilitate a materialelor din grupa (a) se datoresc faptului că polaritatea crește de la etanul nepolar la acidul oxalic foarte polar. O indicație a efectului de creștere a polarității asupra coeziunii moleculare este dată de către consistența acestor patru materiale. Deși fiecare este bazat pe structura a doi atomi de carbon, variația consistenței produselor respective trece de la gaz, apoi lichid și în final la o stare de solid. Forțele de valență secundare dintre moleculele etanului nepolar sînt foarte mici în comparație cu energia lor cinetică, astfel că moleculele sînt libere să se miște repede, cum este tipic în cazul gazelor. Înlocuirea unui atom de hidrogen în molecula de etan cu o grupă hidroxid duce la obținerea de alcool etilic. Această grupă este puternic polară și molecula este asimetrică. Din această cauză forțele de valență secundare între moleculele alcoolului sînt puternice și asociază moleculele în suficientă măsură pentru ca materialul să fie lichid.

Acidul acetic este un lichid mult mai polar decît alcoolul etilic, pentru că grupa carboxilică este mult mai polară decît grupa hidroxilică. O indicație a acestui fapt poate fi văzută din punctele lor de fierbere; astfel punctul de fierbere al alcoolului etilic este de 78,4°C, dar trebuie să crească pînă la 118,1°C pentru ca acidul acetic mult mai puternic asociat să poată fierbe. Pe de altă parte, în acidul oxalic, avînd două grupe carboxilice, asociația este așa de mare că materialul este solid cu un punct de topire de 187°C.

Grupa (b) din tabelul 1.3 prezintă unități monomerice ale celor patru polimeri, polietilena, policlorură de vinil, poliacetatul de vinil și polivinilalcoolul. Unitatea din polietilenă este simetrică, deci material nu este polar. Unitățile celorlalți polimeri sînt asimetrice. Dacă asimetria structurală ar fi singurul criteriu al polarității, poliacetatul de vinil ar fi cel mai polar. Cu toate acestea caracteristicile electrice ale grupei hidroxi o fac mai polară decît grupa acetil; din această cauză, alcoolul polivinilic este cel mai polar material din această grupă. După cum ne putem aștepta în urma discuțiilor din grupa (a), polietilena este solubilă în hidrocarburi și polovinilalcoolul este solubil în apă. Cei doi polimeri intermediari sînt solubili în solvenți avînd polaritate intermediară, ca și cetonele și esterii. Pentru că polimerii uzuali au greutăți moleculare ridicate, gradul lor de solubilitate este scăzut.

O altă serie de unități monomerice este prezentată în grupa (c). Unitatea pentru polistiren este aceeași ca și în cazul polietilenei, exceptînd faptul că un hidrogen este înlocuit cu o grupă fenil. Unitatea este structural asimetrică, dar pentru că grupa fenil este nepolară, polistirenul

Scanned with OKEN Scanner

este practic nepolar. El este înmuiat de hidrocarburi aromatice și nu este influențat de apă, dar masa sa moleculară este atît de ridicată că este practic insolubil. În aceeași situație se află celuloza, cel mai polar material din serie. Ar trebui să ne așteptăm ca celuloza datorită grupelor hidroxil să fie solubilă în apă. Cu toate acestea, masa moleculară ridicată permite numai o îmbibare cu apa și nu o dizolvare. Nitratul de celuloză este un ester al celulozei și ca atare este solubil în solvenți polari.

1.5. ENERGIE DE COEZIUNE

Forțele intermoleculare duc la formarea de agregate moleculare, iar variația energiei respective este cunoscută ca energie de coeziune. Ea influențează volatilitatea, vîscozitatea, tensiunea superficială, fricțiunea, solubilitatea și compatibilitatea. Dacă se face analiza schimbării stării de lichid în vapori, se constată că procesul constă exclusiv în eliberarea moleculelor de forțele de coeziune. Energia de vaporizare poate fi astfel identificată cu energia de coeziune. Volatilizarea are loc cînd energia termică este în stare să învingă energia de coeziune. Aceasta din urmă crește cu masa moleculară, astfel că punctul de fierbere crește pe măsură ce urcăm în serii omoloage.

Schimbarea stării cristaline solide în stare lichidă se bazează, de asemenea, pe separarea moleculelor și este, din această cauză, influențată de energia de coeziune. Relația este mai puțin aparentă decît în cazul vaporizării, datorită schimbării entropiei asociate cu dispariția rețelei cristaline. Astfel, deși punctele de fierbere ridicate într-o serie omoloagă tind să fie asociate cu punctele de topire ridicate, această relație nu este simplă. Diferențele în regularitatea structurii cristaline dintre compuși simetrici sau asimetrici, duc la diferențe de entropie. Compușii simetrici au puncte de topire mai ridicate pentru că, în ciuda energiilor de coeziune similare, au entropii de fuziune mai scăzute. Tendința materialelor cu molecule simetrice de a avea puncte de topire sau înmuiere mai ridicate se poate constata în multe specii de polimeri, în care iregularități structurale cauzează scăderi ale punctului de înmuiere, datorită influențelor combinate ale energiei de coeziune și a variației entropiei. Efectul combinat poate fi văzut în compararea polietilenei cu polipropilena sau a polistirenului cu polialfametilstiren.

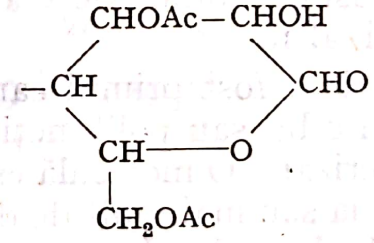
Energia de coeziune este de obicei exprimată în unități de volum, de exemplu, în calorii pe centimetru cub. Această expresia este cunoscută ca densitatea energiei de coeziune. Ea poate fi dedusă din căldura latentă de evaporare, tensiune superficială, constanta van der Waals, sau prin alte metode. În tabelul 1.4 sînt prezentate cîteva densități

Scanned with OKEN Scanner

de energie de coeziune [4] care ilusrează efectul structurii asupra acestei energii.

Dacă forțele intermoleculare sînt mici, ca în polietilenă și poliizobutenă, densitatea energiei de coeziune este mică și polimerul tinde să fie flexibil și ușor de deformat printr-o forță aplicată. Introducerea de structuri polare, duble legături, grupe esterice etc., duce la creșterea densității energiei de coeziune și la o rezistență mai mare la șoc, proprietăți mecanice îmbunătățite și o tendință crescută de cristalizare. Efectul legăturilor de hidrogen se remarcă în special în diacetatul de celuloză. Este de notat că aceste argumente nu sînt singurele care influențează trăsăturile seriilor respective și se vor lua întotdeaua în considerare și efectele rigidității moleculare, valoarea entropiei și regularitatea moleculară.

Tabelul 1.4. **Densități de energie de coeziune**

Polimer	Unitate de bază	DEC, cal. cm^{-3}
Etilenă	$-CH_2 \cdot CH_2-$	62
Izobutenă	$-CH_2 \cdot CMe_2-$	65
Butadienă	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$	72
Stiren	$-CH_2 \cdot CH(C_6H_5)-$	83
Metilmetacrilat	$-CH_2 \cdot CMe(COOMe)-$	86
Acetat vinil	$-CH_2 \cdot CH(OCOMe)-$	86
Clorură de vinil	$-CH_2 \cdot CHCl-$	90
Diacetat de celuloză		119
Acrilonitril	$-CH_2 \cdot CHCN-$	163

2

FUNCȚIONALITATEA ȘI FORMAREA POLIMERILOR

2.1. FUNCȚIONALITATEA ȘI GRADUL DE POLIMERIZARE

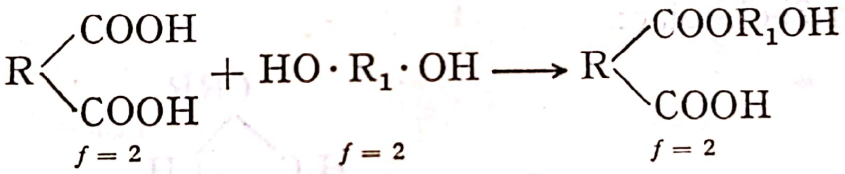
Funcționalitatea poate fi definită ca abilitatea de a forma legături de valență primară sau ca numărul de poziții dintr-o moleculă disponibile de a reacționa în condiții specifice. Concepția despre funcționalitate este esențială în proiectarea structurii macromoleculare. Funcționalitatea moleculelor determină tipul structurii ce poate fi construit. Această concepție a fost dezvoltată de Carothers [5],. Kienle [6], Bradley [7[și alții.

Carothers [8] a fost primul care a scos în evidență faptul că o moleculă trebuie să fie bi- sau polifuncțională pentru a putea lua parte la o reacție de polimerizare. O moleculă este denumită bi- sau polifuncțională dacă conține două sau mai mult de două grupe reactive sau funcționale. Exemple simple de molecule bifuncționale sînt acizii dicarboxilici, diaminele sau dialcoolii. Molecule polifuncționale vor conține suplimentar una sau mai multe grupe funcționale. Aceste molcule reacționează între ele prin intermediul grupelor chimic active și datorită faptului că două sau mai multe grupe funcționale sînt localizate pe o singură moleculă, reacția continuă în două sau trei direcții, formîndu-se macromolecule lineare sau tridimensionale.

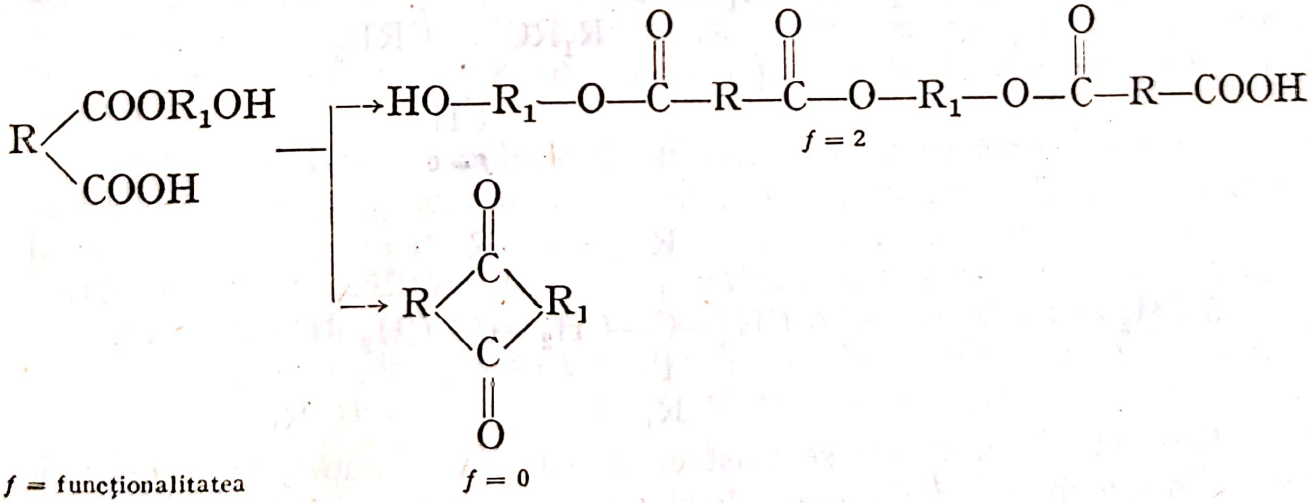
Un alt tip de bi- sau polifuncționalitate este prezentat de clasa moleculelor conținînd duble legături. Prin deschiderea unei duble legături se formează un biradical, care lovindu-se de monomeri cu terminații active crește în ambele direcții, formînd în final o macromoleculă. De menționat că molecule bifuncționale se pot obține și prin deschideri

de ciclu ca de exemplu în formarea polimerilor pe bază de oxid de etilenă sau caprolactamă.

Din cele arătate anterior rezultă că interacțiunea chimică între molecule, se datorește existenței unor grupe funcțional reative. De exemplu, în cazul esterificării unui acid monobazic cu un alcool monohidroxilic, fiecare moleculă are numai o unitate funcțională și interacțiunea acestor două molecule duce la formarea unui ester, ce nu mai conține grupe reactive, și ca atare reacția nu decurge mai departe. Dacă un acid bazic este esterificat cu doi echivalenți de alcool monohidroxilic, cele două grupe carboxilice ale acidului vor reacționa cu grupele hidroxilice ale moleculelor de alcool și produsul va fi din nou neutru, neconținînd grupe funcționale. Dimpotrivă însă, dacă un acid bibazic reacționează cu un echivalent de alcool dihidroxilic, există două posibilități în mersul reacției. În ambele cazuri, prima fază este reația unei grupe carboxilice cu o grupă hidroxil, molecula rezultată conținînd două grupe diferite reactive. Acest produs va continua prin urmare reacția, fie prin formarea unui ciclu printr-o reacția intramoleculară, sau printr-o extindere intermoleculară de creștere a lanțului și anume:



$f = 2$ $f = 2$ $f = 2$



$f = 2$

$f = 0$

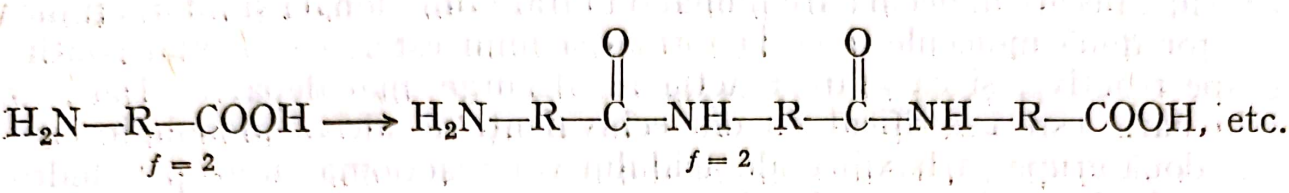
f = funcționalitatea

Într-unul din cazuri, produsul ciclic are funcționalitatea egală cu zero, iar în al doilea caz produsul linear obținut are funcționalitatea doi și poate continua reacția de creștere dacă mai sînt prezente molecule bifuncționale în amestecul de reacție. Reacții de acest tip sînt cunoscute sub denumirea de polireacții, iar în cazul esterificării, procesul este

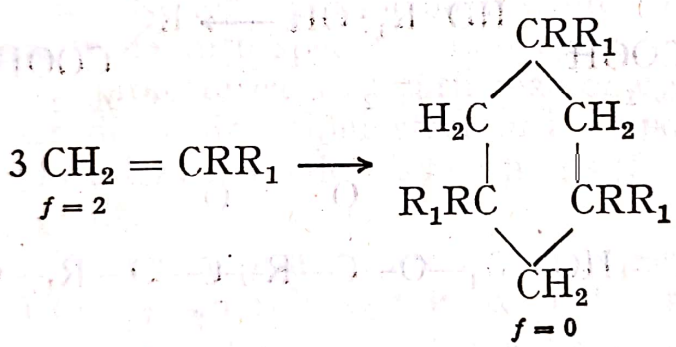
Scanned with OKEN Scanner

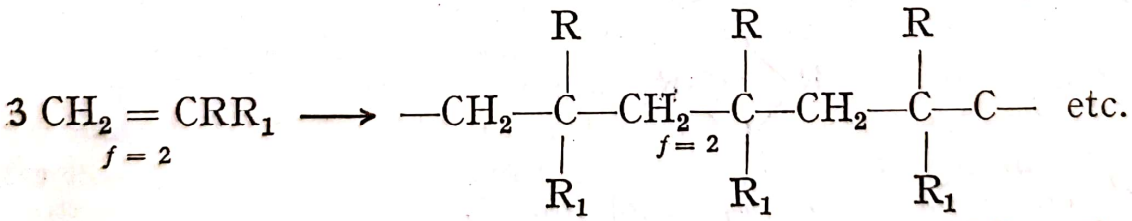
clasificat ca și o poliesterificare, produsul obținut fiind denumit poliester linear.

Același principiu ca mai sus se aplică și în cazul moleculelor bifunctionale care poartă specii diferite de grupe funcționale. Astfel în cazul ω-aminoacizilor se pot forma în anumite condiții polimeri lineari și anume:



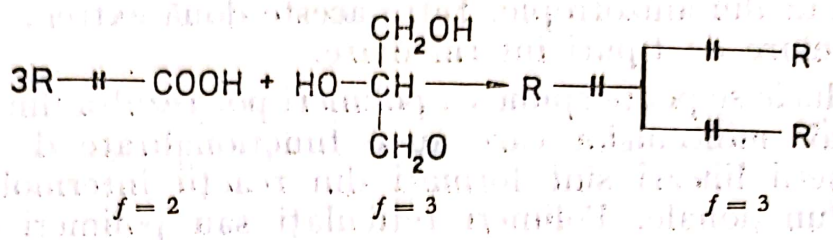
O moleculă mai poate fi caracterizată bi- sau polifuncțională dacă posedă două sau mai multe legături nesaturate, ca de exemplu legături olefinice sau acetilenice, și care pot reacționa cu două sau patru grupe monovalente prin simplă adiție. În reațiile de adiție, o moleculă de timpul $CH_2 = CRR_1$ are o funcționalitate egală cu doi. Dacă această moleculă reacționează prin adiție cu molecule similare, există din nou două posibilități de realizare a reacției și anume, fie o adiție intramoleculară cu formarea unui ciclu, sau o adiție intermoleculară, rezultînd un lanț macromolecular:



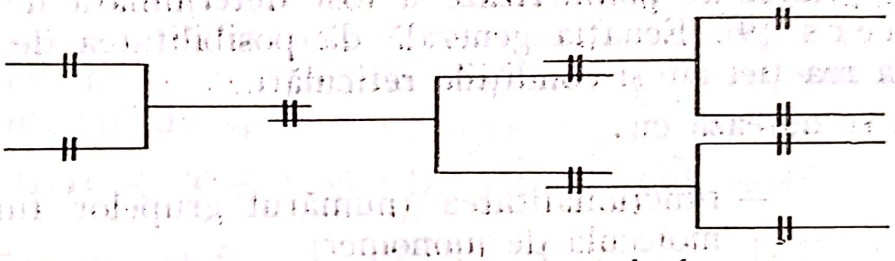


Din cele de mai sus se ilustrează sistemele mono- și bifuncționale. Se extinde acum reaționamentul la sisteme polifuncționale în care funcționalitatea medie este mai mare decît doi. De exemplu, dacă trei molecule de acid linoleic sînt reacționate cu o moleculă de glicerină, sînt prezente șase grupe funcționale în cele trei molecule de acid linoleic și trei grupe funcționale în molecula de glicerină. Există astfel prezente 9 grupe funcționale în 4 molecule sau o medie de 9/4 = 2,2 grupe funcționale pe mole-

culă. Prima reacție produce linoleat de glicerină, cu o funcționalitate de 3 datorită nesaturării celor trei radicali linoleici:



Dacă se procedează la polimerizarea acestei molecule, reacția respectivă este de tipul 3:3, sau cu o funcționalitate medie de $3/1 = 3$ grupe funcționale pe moleculă. În cazul în care patru asemenea molecule sînt reacționate între ele prin intermediul grupelor nesaturate, se va forma un tetramer care are o funcționalitate de șase.



Continuarea reacției prin intermediul grupelor nesaturate duce la formarea unui polimer reticulat tridimensional cu legături și punți intermoleculare interspațiale, din care cauză a primit și denumirea de polimer spațial.

Spre deosebire de polimerii lineari, care la încălzire se înmoaie și se deformează la aplicarea unei forțe, polimerii spațiali sînt rezistenți la temperaturi ridicate și neafectați de acțiunea solvenților specifici. Datorită acestor calități, polimerii spațiali sînt denumiți și termorigizi, spre deosebire de cei lineari, cunoscuți ca și polimeri termoplastici.

Structura ideală a rețelei tridimensionale ar trebui să fie continuă și regulată, dar practic acest lucru se întîmplă foarte rar sau aproape deloc, exceptînd cîțiva polimeri anorganici, ca de exemplu diamantul. În majoritatea cazurilor, rețeaua este întîmplătoare și neregulată și este întreruptă prin porțiuni goale, pungi de aer sau alte materiale, conținînd totodată și grupe funcționale nereacționate.

Se deosebesc două tipuri de rețele spațiale ale polimerilor reticulați tridimensional și care formează limitele ideale ale unor serii continue. Un tip este acela în care unitățile din rețea sînt mici și neregulate și sînt unite într-un mod întîmplător, astfel că polimerul este izotropic, avînd proprie-

Scanned with OKEN Scanner

tăți fizice ce sînt independente de dimensiune. Al doilea tip este acela în care structura macromoleculei este predominant lineară, existînd lanțuri de reticulare tridimensională, cu legături orientate regulat, rezultînd un mediu anizotropic. Între aceste două extreme pot și există o varietate mare de tipuri intermediare.

În concluzie se poate spune că polimeri pot rezulta din reacții intermoleculare ale moleculelor care au o funcționalitate de doi sau mai mare. Polimerii lineari sînt formați din reacții intermoleculare între molecule bifuncționale. Polimeri reticulați sau polimeri cu structură tridimensională rezultă din reacțiile intermoleculare ale moleculelor polifuncționale în cazul în care reacția este dusă suficient de departe și avînd funcționalități de trei sau mai mari. Cu cîteva excepții, polimerii lineari sînt fuzibili și solubili, în timp ce polimerii reticulați sînt infuzibili și insolubili.

Relația matematică între funcționalitate, gradul de extindere a reacției și gradul de polimerizare a fost determinată de lucrările lui Carothers [9]. Ecuația generală dă posibilitatea de a determina atît viteza reacției cît și condițiile reticulării.

Dacă se notează cu:

f — funcționalitatea (numărul grupelor funcționale pe molecula de monomer)

N_0 — numărul moleculelor de monomer prezente inițial

Atunci:

$N_0 f$ — numărul grupelor funcționale prezente inițial

N — numărul de molecule prezente după reacție

$2(N_0 - N)$ — numărul de grupe funcționale pierdute

Rezultă:

$\frac{2(N_0 - N)}{N_0 f}$ = raportul de grupe funcționale pierdute = p = extinderea reacției

$x = \frac{N_0}{N}$ = gradul mediu de polimerizare

Prin înlocuirea lui N_0/N cu x rezultă:

$$\frac{2}{f} - \frac{2}{xf} = p.$$

În cazul în care gradul de polimerizare este foarte ridicat, x este foarte mare, iar termenul $2/xf$ este foarte mic și poate fi neglijat. Astfel

Scanned with OKEN Scanner

se poate considera că în cazul unei reticulări foarte înaintate, denumită și gelifiere x = infinit, iar relația ce ne dă extinderea racției devine:

$$p = \frac{2}{f}.$$

Importanța deosebită a relației lui Carothers constă în faptul că ea ne dă indicații asupra fazei de gelifiere, respectiv a fazei de insolubilitate a polimerului.

2.2. POLICONDENSAREA

În anul 1929 W. H. Carothers a sugerat clasificarea polimerilor în două grupe, polimeri de condensare și polimeri de adiție. Polimerii de condensare sînt aceia în care formula moleculară a unității ce se repetă în lanțul polimeric are un număr de atomi mai puțini decît în formula monomerului din care se formează. De exemplu, un poliester este format printr-o reacție tipică de condensare între monomeri bifuncționali, cu eliminare de apă:

$$x\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + x\text{HOOC}-\text{R}_1-\text{COOH} \longrightarrow$$

$$\text{HO}[-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}_1-\text{COO}-]_x\text{H} + (2x-1)\text{H}_2\text{O}$$

Polimerii de adiție sînt aceia în care această pierdere de molecule mici nu are loc. Cea mai importantă grupă de polimeri de adiție include pe cei care derivă de la monomeri vinilici nesaturați:

$$\text{CH}_2 = \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle \text{X}}{|}}{\text{CH}} \text{ —— } -\text{CH}_2-\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle \text{X}}{|}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle \text{X}}{|}}{\text{CH}}-, \text{ etc.}$$

Completări asupra mecanismului reacțiilor de polimerizare au fost făcute de Flory [10], care a precizat că polimerii de condensare sînt formați prin condensări intermoleculare în trepte ale unor grupuri reactive, iar polimerii de adiție rezultă prin reacții în lanț prin intermediul unor centre active. Prin aceste mecanisme pot rezulta diferite structuri macromoleculare, în policondensate unitățile structurale fiind îmbinate prin grupe funcționale, în timp ce majoritatea polimerilor de adiție neavînd grupe de acest fel.

Clasificarea polimerilor este în general bazată pe mecanismul reacției și ca urmare polimerii se divid în „polimeri de condensare" sau obținuți prin reacții în trepte, și „polimeri de adiție" sau obținuți prin reacții în lanț [11]. De obicei polimerizările sînt clasificate fără a se ține seama

Scanned with OKEN Scanner

de pierderea unor molecule mici sau de tipul unității de legătură. Diferențele între mecanismele polimerizării înlănțuite și a polimerizării în trepte sînt date în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. **Trăsături distinctive între mecanismele polimerizării prin radicali liberi și a polimerizării în trepte**

Polimerizare prin fadicali liberi	Polimerizare în trepte
Numai reacția de creștere adaugă unități lanțului macromolecular.	Oricare specie de molecule prezente poate reacționa.
Concentrația monomerului descrește constant în timpul reacției.	Monomerul dispare repede în reacție, la grad de polimerizare 10, rămîne mai puțin de 1% monomer.
Se formează deodată un polimer cu greutate moleculară ridicată. Greutatea moleculară se schimbă puțin în timpul reacției.	Greutatea moleculară a polimerului crește constant pe parcursul reacției.
Timpii prelungiți de reacție asigură randamente ridicate dar nu influențează greutatea moleculară.	Timpii lungi de reacție sînt esențiali în obținerea unor greutăți moleculare ridicate.
Amestecul de reacție conține numai monomeri, polimeri cu grad de polimerizare ridicat și circa 10^{-8} părți de lanț în creștere.	În orice stadiu sînt prezente toate speciile moleculare într-o distribuție calculabilă.

Polimerizare lineară în trepte. Să considerăm un amestec echimolecular a doi monomeri bifuncționali și pentru exemplificare etilenglicol și acid adipic. Primul produs de reacție rezultat în sistem va fi un hidroxiacid obținut din reacția dintre acidul adipic și etilenglicol:

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH + HOCH_2-CH_2OH \longrightarrow$$
$$HOOC-(CH_2)_4-COO-CH_2-CH_2OH + H_2O$$

Acest produs va putea reacționa mai departe, (i) cu o moleculă de glicol pentru a forma un diol:

$$HOOC-(CH_2)_4-COO-CH_2-CH_2OH + HOCH_2CH_2OH \longrightarrow$$
$$HOCH_2CH_2-OOC(CH_2)_4-COOCH_2CH_2OH + H_2O$$

(ii) cu o moleculă de acid adipic, pentru a forma un biacid:

$$HOOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OH + HOOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow$$
$$HOOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OOC(CH_2)_4COOH + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

sau (iii) cu o altă moleculă de hidroxiacid, pentru a forma un nou hidroxiacid:

$$2\ HOOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OH \longrightarrow$$
$$HOOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OH + H_2O$$

Aceste produse pot apoi continua în reacții analoage.

Dacă se presupune că nu vor avea loc reacții laterale, tot timpul vor exista un număr echivalent de grupe hidroxilice și carboxilice, și dacă reacția poate fi îndeplinită în totalitate, produsul finit va fi o singură moleculă conținînd toate unitățile de monomeri, cu o grupă carboxilică la un capăt și cu o grupă hidroxilică la celălalt capăt. Nu este însă de mirare că acest lucru nu se întîmplă niciodată în practică.

Este evident din cele relatate mai înainte că masa moleculară a polimerului obținut în procesul de polimerizare în trepte depinde de extinderea reacției care are loc între grupele funcționale, de conversia realizată. În cazul policondensării, pentru a se obține un grad de polimerizare de 50, adică un polimer care conține în medie 50 de unități de monomer pe moleculă, 98% din numărul grupelor carboxilice și hidroxilice trebuie să fi reacționat. De exemplu, în cazul polietilenadipatului, polimerul are o masă moleculară de 4 300, nivel la care proprietățile mecanice sînt insuficiente. Pentru a obține grade de polimerizare în jur de 100, reacția trebuie condusă la o extindere de 99 pînă la 99,5% [12].

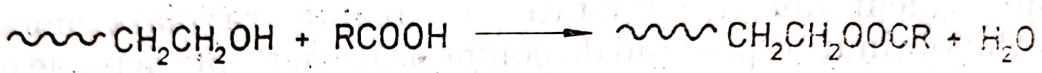
Rezultă astfel că o condiție necesară pentru formarea unui polimer linear prin mecanismul polimerizării în trepte, avînd o masă moleculară ridicată este obținerea unui grad foarte ridicat de reacție a grupelor funcționale. Acest lucru necesită ca reacția să decurgă relativ repede, astfel ca polimerizarea să se desăvîrșească într-un timp scurt. De asemenea dacă reacția este reversibilă și acesta este cazul celor mai multe polimerizări în trepte de importanță industrială, este esențial ca produsul reacției să fie evacuat în timpul reacției, pentru ca polimerizarea să poată continua. Dacă dimpotrivă, în loc de a porni cu o balanță exactă de grupe funcționale, se folosește un exces al unuia dintre monomeri, atunci la un anumit stadiu al reacției unul din tipurile grupei funcționale va fi în totalitate consumat și reacția se va opri. Dacă în cazul arătat mai înainte, se folosește un exces de glicol, după un anumit timp toate moleculele obținute vor avea cîte o grupă hidroxil la fiecare capăt și o esterificare ulterioară nu va mai fi posibilă. În cazul în care excesul de glicol este mare, nu se mai formează un polimer cu masă moleculară ridicată și produsul principal va fi *bis*—2—hidroxietil—adipat:

$$HOCH_2CH_2OH\ (exces) + HOOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow$$
$$HOCH_2CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OH + 2H_2O$$

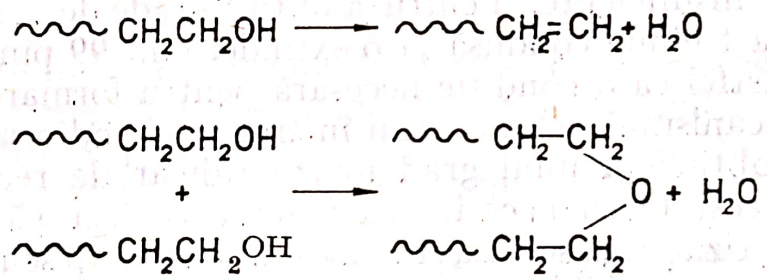
Scanned with OKEN Scanner

Rezultă deci că raportul între grupele funcționale din amestecul inițial de monomeri determină masa moleculară maximă ce poate fi atinsă. De exemplu, în reacția a doi monomeri bifuncționali 1% exces a unui monomer folosit, duce la obținerea unui grad de polimerizare maxim posibil de 199. În concluzie, în procesul de polimerizare în trepte, proporționarea corespunzătoare a monomerilor este esențială pentru obținerea unei mase moleculare ridicate, exceptînd în unele cazuri, unde natura reacției permite alte căi pentru desăvîrșirea reacției.

Monomerii folosiți în procesul de polimerizare în trepte trebuie să aibă o puritate foarte ridicată, pentru a se putea asigura o proporționare precisă și pentru că impuritățile monofuncționale pot limita masa moleculară prin blocarea lanțului polimeric, ca de exemplu:

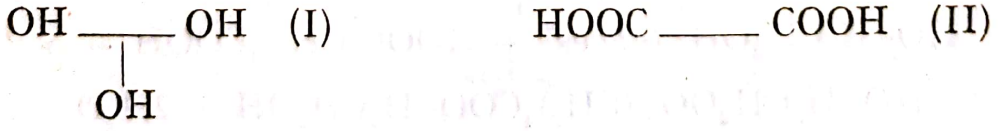


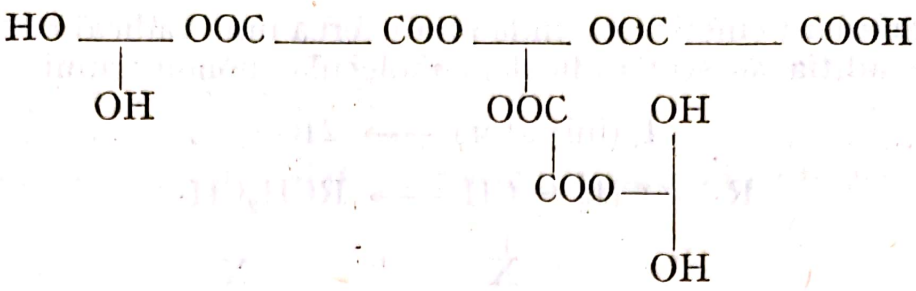
Chiar în cazuri în care grupele funcționale sînt inițial în echilibru calculat, apariția de reacții laterale poate duce la un neechilibru și la limitarea masei moleculare. Într-o reacție de poliesterificare, grupele hidroxilice pot fi eliminate prin deshidratare și formare de eteri:



Condițiile pentru realizarea unor greutăți moleculare ridicate în procesul polimerizării în trepte sînt multiple și din această cauză există numai un număr limitat de reacții care se folosesc industrial pentru fabricarea acestor tipuri de polimeri.

Polimerizare neliniară în trepte. În cazul în care unul sau ambii monomeri au mai mult de două grupe funcționale, polimerul format nu va fi linear, ci va avea o structură tridimensională. Astfel, dacă se consideră reația unui triol (I) cu un acid bibazic (II), după un număr mic de trepte de reacție intermediare de tipul arătat mai jos, vor fi prezenți în amestecul de reacție:





Are loc o creștere foarte rapidă a masei moleculare și a funcționabilității entităților reactante. Dacă o asemenea reacție este dusă pînă la terminare, toți monomerii sînt încorporați într-o singură moleculă de o masă moleculară foarte ridicată și produsul este insolubil și infuzibil. Desigur că un asemenea produs este nefolositor pentru că nu poate fi îndepărtat din reactor, dar acești polimeri în stare finită sînt însă de mare importanță industrială și formează clasa cunoscută sub denumirea de polimeri termorigizi. Pînă la o anumită fază a reacției (punctul de gelifiere), produsul rămîne lichid și în fabricarea unor tipuri de polimeri termorigizi, în special fenol-formaldehidici și aminici, se realizează întîi o polimerizare parțială, apoi în timpul realizării produsului finit se completează procesul de polimerizare respectiv.

2.3. POLIMERIZAREA

Cea mai importantă grupă de polimeri obținuți prin procesul de polimerizare a radicalilor liberi este aceea formată din monomeri care conțin legături duble între atomii de carbon și, din această cauză, deseori denumită grupa polimerilor vinilici. Această grupă include polietilena, policlorura de vinil, poliacetatul de vinil, polistirenul, polimetilmetacrilatul și majoritatea cauciucurilor sintetice. Monomerii vinilici pot fi polimerizați printr-o multitudine de căi, dintre care cea mai importantă metodă este în prezent polimerizarea vinilică prin radicali liberi. Polimerizările prin creșterea lanțului altor clase de monomeri, în special compuși carbonilici și a *1,2*—epoxizilor, sînt, de asemenea, de o deosebită importanță.

Denumirea de polimerizare prin radicali liberi implică existența unor intermediari radicalici. Monomerii folosiți în acest proces de polimerizare sînt în general produse monosubstituite ale etilenei. Produsele *1,1*—disubstituite și polisubstituite se folosesc în cazuri limitate.

Mecanism. Ca și în cazul altor reacții în lanț, polimerizarea vinilică prin radicali liberi conține fazele de inițiere, propagare și terminare.

Scanned with OKEN Scanner

Inițierea unui lanț cinetic cuprinde producerea unui radical liber dintr-un inițiator și adiția acestui radical la molecula monomerului:

$$I \text{ (inițiator)} \longrightarrow 2R\cdot$$

$$R\cdot + CH_2=\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow RCH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot$$

Radicalul astfel format poate apoi să se adiționeze la o altă moleculă de monomer:

$$RCH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot + CH_2=\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow RCH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot$$

Acest tip de reacție, adică adiția de monomer la un radical în creștere, este pasul sau treapta de propagare a cineticii lanțului și repetarea sa duce la formarea unui lanț lung:

$$RCH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot \xrightarrow{n \text{ trepte propagare}} R\left[CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\right]_n CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot$$

Terminarea reacției poate avea loc prin cuplarea radicalilor sau prin disproporționare:

$$R\left[CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\right]_{n'} CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot + \cdot HC\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}H_2\left[CH\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{-}}CH_2\right]_{n''} R \longrightarrow$$

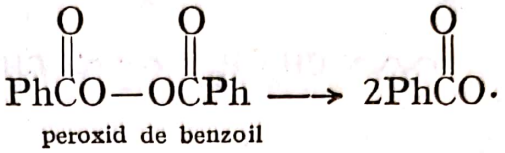
$$R\left[CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\right]_{n'} CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}CH\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}CH_2\left[CH\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}_2\right]_{n''} R$$

$$R\left[CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\right]_{n'} CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\cdot + \cdot HC\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}H_2\left[CH\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{-}}CH_2\right]_{n''} R \longrightarrow$$

$$R\left[CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\right]_{n'} CH=\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} + CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}_2\left[CH\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}_2\right]_{n''} R$$

Scanned with OKEN Scanner

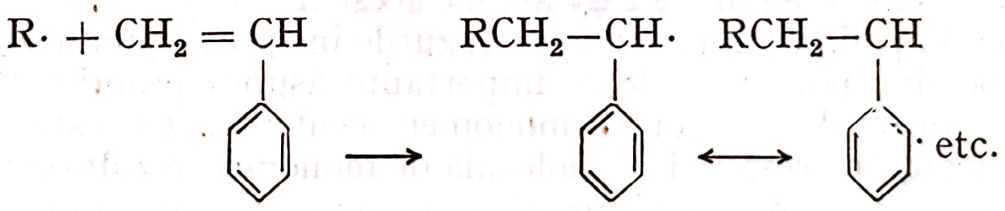
Din moment ce un lanț este inițiat, propagarea și terminarea au loc într-un timp foarte scurt, în general în mai puțin de o secundă. Se pot folosi o varietate foarte mare de compuși drept inițiatori. De exemplu, se folosesc pe scară largă peroxizii organici, care se descompun foarte repede termic la legătura relativ slabă dintre atomii de oxigen:



peroxid de benzoil

Reacțiile discutate mai înainte conduc la concluzia că resturile de inițiatori vor fi încorporate în polimer la unul sau ambele capete ale lanțului, funcție de treapta activă de terminare și într-un număr de cazuri prezența acestor resturi la capetele lanțului a fost și demonstrată. Datorită faptului însă că ele reprezintă numai o proporție scăzută din molecula polimerului, în majoritatea polimerilor nu au o influență asupra proprietăților acestora.

În reacția de propagare radicalii au fost prezentați atacînd monomerul la grupa metilenică, rezultînd o structură denumită „cap la — coadă". Aceasta este structura dominantă găsită în polimerii vinilici obținuți prin metoda polimerizării radicalilor liberi. Policlorura de vinil și polistirenul sînt formați în exclusivitate din structuri cap la coadă. Adiția la grupa metilenică este favorizată (i) pentru că este mult mai puțin împiedicată steric ca și adiția la un atom de carbon substituit și (ii) în unele cazuri pentru că formează un radical a cărui stabilitate poate fi explicată prin rezonanță:

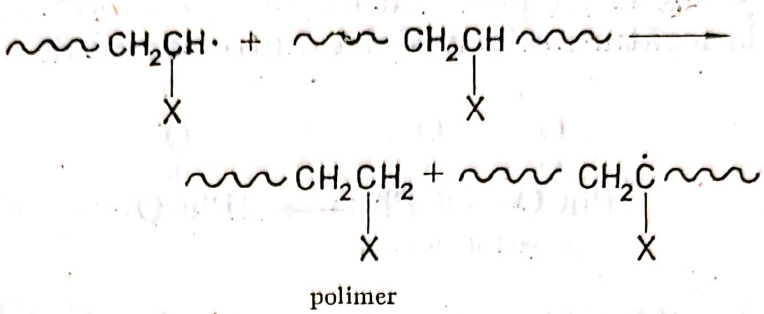


După ce s-a terminat cuplarea, se formează structuri „cap la cap", a căror prezență a fost dovedită într-un număr de polimeri.

Reacții de transfer al lanțului. Reacțiile de transfer al lanțului, recunoscute încă de F l o r y (1937), se referă la transferul lanțului cinetic de la lanțul polimerului în creștere la o altă moleculă, avînd un efect deosebit asupra greutății moleculare și asupra structurii și proprietăților polimerului. Transferul lanțului poate avea loc la polimer, la monomer, la solvent sau la un alt compus în mediul de reacție.

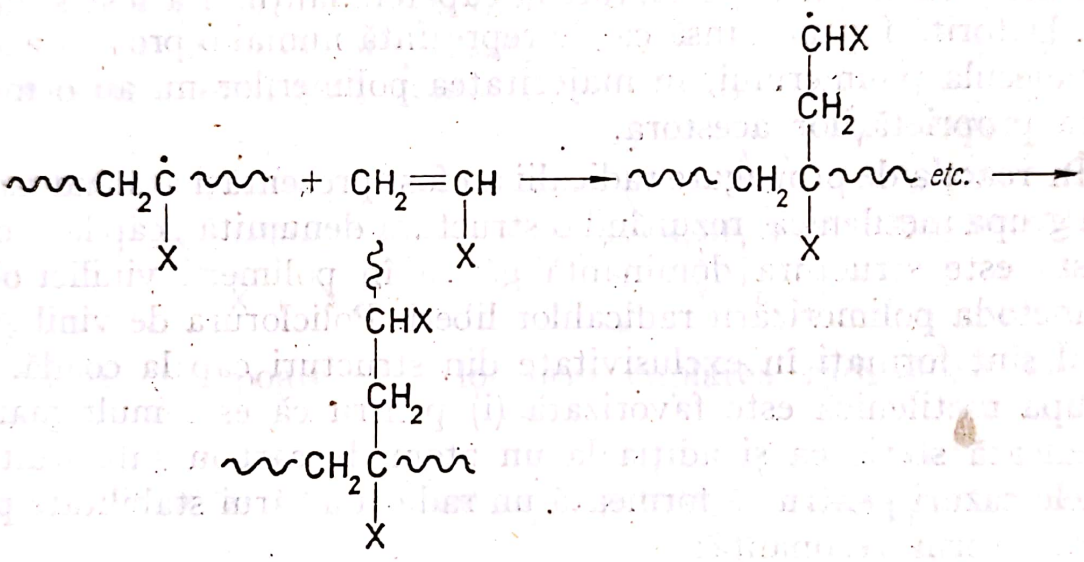
Scanned with OKEN Scanner

În transferul lanțului la polimer, un radical polimeric în creștere extrage un atom de carbon dintr-un lanț polimeric terminat, lăsînd un electron neîmperecheat undeva de-a lungul lanțului polimerului:



polimer

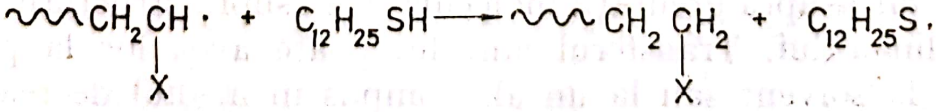
Reacții de propagare ulterioare, urmate eventual de reacții de terminare, vor duce la formarea de ramificații la lanțul principal al polimerului:



Gradul de extindere pînă la care are loc acest tip de reacție variază considerabil de la polimer la polimer. În cazurile în care se produce, ramificațiile respective pot avea efecte importante asupra proprietăților.

În transferul lanțului la monomer, centrul activ este transferat de la radicalul în creștere la o moleculă de monomer, rezultînd un radical nou, care poate propaga și termina în mod obișnuit. Efectul acestui tip de reacție este scăderea masei moleculare, pentru că de fiecare dată cînd are loc, duce la oprirea creșterii lanțului polimeric.

În unele cazuri se adaugă intenționat agenți de transfer al lanțului în amestecul de reacție pentru a limita masa molecular a polimerului. Mercaptanii, de exemplu dodecilmercaptanul, sînt folosiți în acest scop:



Înhibiția și întîrzierea. Un întîrzietor este definit ca o substanță care reacționează cu un radical pentru a forma produse incapabile de a adiționa la monomer. Dacă întîrzietorul este foarte eficace, nu se va mai forma polimer. Această condiție este cîteodată denumită ca inhibiție și substanța inhibitor. Distincția dintre noțiunea de inhibitor și

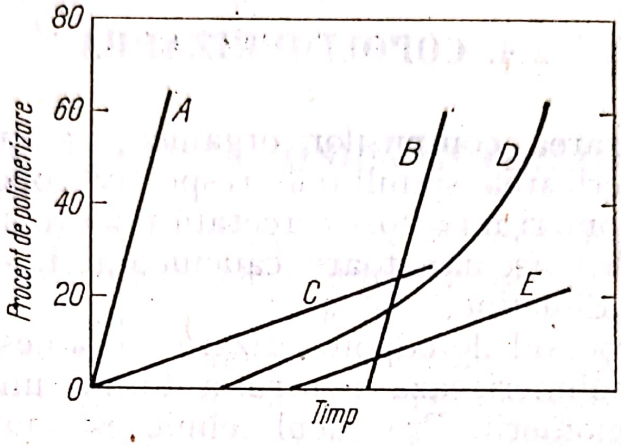
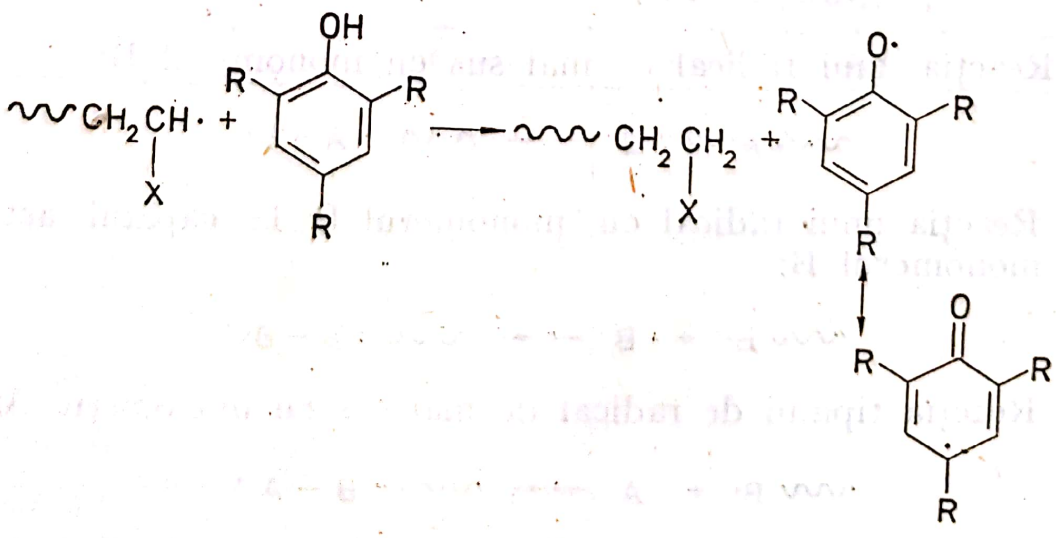


Fig. 2.1. Curbe ideale de conversie — timp pentru inhibiție tipică și efect de întîrziere:
A — polimerizare normală; *B* — inhibiție simplă; *C* — întîrziere simplă; *D* — inhibiție neideală; *E* — inhibție urmată de întîrziere.

întîrzietor este de ordin de mărime. Cele două fenomene sînt ilustrate în fig. 2.1, unde viteza de polimerizare este reprezentată grafic față de timp în chip idealizat. Acțiunea unui întîrzietor este dublă, reduce concentrația radicalilor și le reduce timpul de viață și deci lungimea lanțurilor polimerului.

Fenolii reprezintă o clasă de compuși care produc efectul de inhibare. Se presupune că are loc extragerea hidrogenului fenolic și se obține un radical fenoxi datorită stabilizării prin rezonanță, și care este relativ nereactiv și nu adiționează la molecule de monomer:



Chinonele, fenolii polihidroxilici și aminele aromatice exercită același tip de activitate, cu variația mecanismului respectiv. Inhibitorii sînt folosiți pe larg industrial pentru a stabiliza monomerii împotriva polimerizării spontane la depozitare. În acest caz se folosesc de obicei hidrochinonă și *t*-butilcatechol în concentrație de la 0,001 la 0,1%.

2.4. COPOLIMERIZAREA

Deși polimerizarea compușilor organici era cunoscută de peste 100 de ani, polimerizarea simultană, respectiv copolimerizarea, a doi sau mai mulți monomeri nu a fost cercetată pînă în anul 1911, cînd s-au constatat proprietăți asemănătoare cauciucului în cazul unor copolimeri de olefine și diolefine.

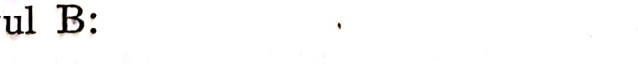
De fapt, în procesul de copolimerizare, un amestec de doi sau mai mulți monomeri polimerizează pentru a forma un produs conținînd ambii sau toți monomerii. Procedeul tehnic este important pentru că necesită un grad foarte ridicat de control pentru obținerea proprietăților dorite. La prima vedere se pare că compoziția copolimerului poate fi controlată prin variația monomerilor din amestecul supus polimerizării, dar cu excepția unui număr redus de cazuri, acest lucru nu este așa. În general compoziția polimerului depinde nu numai de proporțiile monomerilor dar și de identitatea lor. Cîteva combinații de monomeri nu vor copolimeriza de loc. În alte multe cazuri există o tendință pentru un monomer de a intra mai repede în lanț decît a celuilalt.

În copolimerizarea a doi monomeri A și B, există patru reacții de propagare posibile:

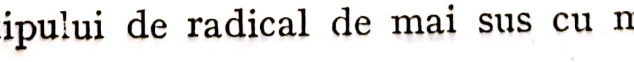
(i) Reacția unui radical cu un monomer *A* la capătul activ al monomerului *A*:

(ii) Reacția unui radical ca mai sus cu monomerul B:

(iii) Reacția unui radical cu monomerul B la capătul activ cu monomerul B:



(iv) Reacția tipului de radical de mai sus cu monomerul A:



Scanned with OKEN Scanner

Un caz extrem este acela în care toate aceste reacții au loc cu aceeași ușurință, avînd aceeași viteză de reacție și în acest caz compoziția polimerului va fi aceea a amestecului de monomer din care este fabricat. O altă extremă este cazul în care reacțiile de tip (i) și (iii) nu au loc, monomerii nu homopolimerizează. În acest caz se va forma un copolimer alternat conținînd cantități egale din ambii monomeri indiferent de compoziția inițială. Aceste cazuri extreme au loc în practică, dar numai uneori.

2.5. POLIMERIZAREA IONICĂ ȘI COORDINATIVĂ

Reacțiile de polimerizare înlănțuite pot decurge și prin alte mecanisme decît cele prin radicali liberi. De o importanță deosebită sînt reacțiile în care purtătorii lanțului sînt ioni de carboniu (polimerizare cationică) sau carbanioni (polimerizare anionică). Polimerizarea poate fi efectuată și printr-un mecanism ce formează compuși stereospecifici, coordinativi între monomer, lanțul în creștere și un catalizator (polimeizare coordinativă).

Mecanismul acestor polimerizări este mai puțin elucidat decît al polimerizării radicalice din mai multe motive. Sistemele de reacție sînt de multe ori eterogene, conținînd catalizatori anorganici și monomeri organici. Influențe deosebite pot fi realizate printr-un al trilea component denumit cocatalizator și care este prezent într-o concenrația foarte scăzută. Mecanismul de polimerizare duce la formarea unor polimeri cu o greutate moleculară foarte ridicată, împiedicînd cunoașterea datelor de cinetică și a unor rezultate reproductibile.

După cum se vede din tabelul 2.2, polimerizarea optimă este funcție de polaritatea monomerului și de aciditatea/bazicitatea ionuui format.

Tabelul 2.2. **Sisteme de polimerizare înlănțuite**

Tipul monomerului	Mecanism de polimerizare			
	Radiacalic	Cationic	Anionic	Coordinativ
Etilenă	+	+	−	+
Propilenă	−	−	−	+
Izobutilenă	−	+	−	−
Diene	+	−	+	+
Stiren	+	+	+	+
Clorură de vinil	+	−	−	-
Clorură de viniliden	+	−	+	-
Fluorură de vinil	+	−	−	−
Tetrafluoretilenă	+	−	−	+
Eteri vinilici	−	+	−	+
Esteri vinilici	+	−	−	−
Esteri acrilici și metacrilici	+	−	+	+
Acrilonitril	+	−	+	+

Scanned with OKEN Scanner

Monomerii care au grupe donatoare de electroni atașate la carbonii legați prin dublă legătură, formează ioni de carboniu și polimerizează cel mai bine cu catalizatori cationici.

Spre deosebire monomerii care conțin substituenți ce resping electroni, formează anioni stabili și necesită catalizatori anionici. Polimerizarea radicalică poate fi considerată ca fiind într-o poziție intermediară și este favorizată de o respingere moderată de electroni din dubla legătură și de conjugare în monomer.

Inițierea în polimerizarea ionică cuprinde transferul unui ion sau a unui electron la sau de la monomer, cu formarea unei perechi de ioni. Se crede că anionului acestei perechi stă alipit de lanțul în creștere al polimerului. Spre deosebire de polimerizarea radicalică, terminarea nu are loc niciodată printr-o reacție dintre două lanțuri în creștere, ci de obicei printr-o reacție dintre lanț și anionul său, sau o reacție de transfer ce oprește propagarea procesului.

2.5.1. POLIMERIZAREA CATIONICĂ

Catalizatorii tipici pentru polimerizarea cationică sînt acizii de tip Lewis și catalizatorii Friedel-Crafts ca de exemplu $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3, $SnCl_4$, H_2SO_4 și alți acizi puternici. Toți acești catalizatori sînt acceptori puternici de electroni. Majoritatea necesită un cocatalizator pentru a iniția polimerizarea, de obicei o bază Lewis sau un alt donor de proton, care se crede că este inițiatorul efectiv.

Caracteristic polimerizării ionice este viteza mare de polimerizare la temperaturi scăzute, astfel polimerizarea izobutilenei cu $AlCl_3$ sau BF_3 are loc în cîteva secunde la $-100°C$, formînd un polimer cu o masă moleculară de cîteva milioane. Atît viteza dît și masa moleculară sînt mult mai reduse dacă procesul decurge la temperatură normală.

Teoria polimerizării cationice se bazează pe ionul de carboniu drept transportor al lanțului. De exemplu, în cazul polimerizării izobutilenei cu catalizator de trifluorură de bor, prima treaptă este reacția dintre catalizator și cocatalizator, pentru a forma un complex

$$BF_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+(BF_3OH)^-$$

care donează un proton moleculei de izobutilenă pentru a forma un ion de carboniu,

$$H^+ + (CH_3)_2C = CH_2 \longrightarrow (CH)_3C^+$$

Acest ion reacționează cu monomerul și formează cîte un ion de carboniu la desăvîrșirea fiecărui pas. Reacția decurge în general într-un mediu de hidrocarbură avînd o constantă dielectrică scăzută, iar anionul nu

Scanned with OKEN Scanner

poate fi separat de cationul în creștere. Reacția de terminare poate avea loc printr-o rearanjare a perechii de ioni, formînd o nesaturare în molecula polimerului și complexul inițial al catalizatorului,

$$CH_3[(CH_3)_2CCH_2]_xC(CH_3)_2^+(BF_3OH)^-$$

$$\downarrow$$

$$H^+(BF_3OH)^- + CH_3[(CH_3)_2CCH_2]_xC(=CH_2)(-CH_3)$$

Eficiența catalizatorului depinde de aciditatea complexului de catalizator-cocatalizator și de bazicitatea complexului anionic format. Constanta dielectrică a mediului de reacție are o influență deosebită asupra naturii perechii de ioni, aceștia putînd oscila între un caracter total covalent pînă la ioni liberi, Din acest motiv, se consideră că propagarea reacției se realizează fie prin perechi de ioni, fie prin ioni liberi în echilibru.

2.5.2. POLIMERIZAREA ANIONICĂ.

Acest proces de polimerizare a fost practicat un timp îndelungat în obținerea cauciucului sintetic de tip buna, prin polimerizarea butadienei în prezență de sodiu sau potasiu, fără a se recunoaște mecanismul propriu-zis al reacției. Prima reacție de polimerizare anionică identificată ca atare a fost polimerizarea metacrilonitrilului cu sodiu, în mediu de amoniac la —75°C [13].

Metoda de inițiere a lanțului ionic conține adiția unui ion negativ la monomer, cu deschiderea legăturii și creșterea la una din capete

$$NH_2^- + CH_2 = CHX \longrightarrow H_2NCH_2CHX^-$$

$$C_4H_9Li + CH_2 = CHX \longrightarrow C_4H_9CH_2CHX^-Li^+$$

Propagarea are loc apoi prin adiții succesive de monomeri la speciile active:

$$\sim\sim CH_2CHX^-Li^+ + CH_2=CHX \longrightarrow \sim\sim CH_2CHXCH_2CHX^-Li^+$$

Creșteri simultane din mai mulți centri pot fi realizate de la ioni polivalenți ca de exemplu,

$$C\left[\bigcirc Li\right]_4 \quad \text{sau} \quad N(CH_2CH_2O^-Na^+)_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu cît este mai bazic ionul, cu atît va iniția mai ușor formarea lanțului. Astfel OH^- nu va iniția polimerizarea anionică a stirenului, NH_2 inițiază acceptabil, iar CH_2^- este foarte puternic.

Ca și în cazul polimerizării cationice, terminarea reacției are loc prin transferul unui ion de hidrogen și formarea unei nesaturări terminale.

2.5.3. POLIMERIZAREA COORDINATIVĂ

Începînd cu anul 1954 în chimia polimerilor a apărut o nouă tehnică care a dat naștere unor polimeri cu structuri neobișnuite. Datorită faptului că aceste structuri sînt stereospecifice, tehnica este adesea denumită ca polimerizare stereospecifică. Mecanismul polimerizării coordinative poate fi anionic, cationic sau prin radicali liberi. Deseori polimerizarea coordinativă se realizează folosind catalizatorul sub formă de particule solide într-un mediu de gaz inert (proces în pat fluidizat) sau pe un suport solid.

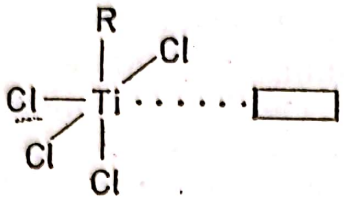
Primele încercări de polimerizare coordinativă sînt ale lui Schildknecht în anul 1947 (14), dar desăvîrșirea și introducerea în practică industrială se datorează lui Ziegler și Natta (1955), care au elaborat catalizatori cu o putere excepțională în ceea ce privește stereoregularitatea [15, 16].

Catalizatorul este format prin amestecarea tetra- sau triclorurii de titan cu un alchilaluminiu. Acest sistem asigură niște condiții blînde de polimerizare a monomerilor, care nu pot fi polimerizați prin mecanismul radicalilor liberi și, în același timp asigură un grad mare de control asupra structurii polimerului care se obține, putîndu-se realiza astfel polimeri stereoregulați.

Mecanismul polimerizării Ziegler-Natta este foarte complex și încă neelucidat în întregime. Catalizatorii Zeigler-Natta se pot realiza dintr-o paletă largă de compuși organo-metalici, dar cei mai pe larg folosiți catalizatori sînt obținuți din alchilaluminiu și tetra- sau triclorură de titan. Amestecul acestor componenți într-un solvent inert formează catalizatorul propriu-zis. Catalizatorul astfel format este un solid, cu o structură foarte complexă.

Mecanismul probabil al polimerizării și care încă nu a primit un accept general consideră că polimerizarea se desfășoară la partea activă

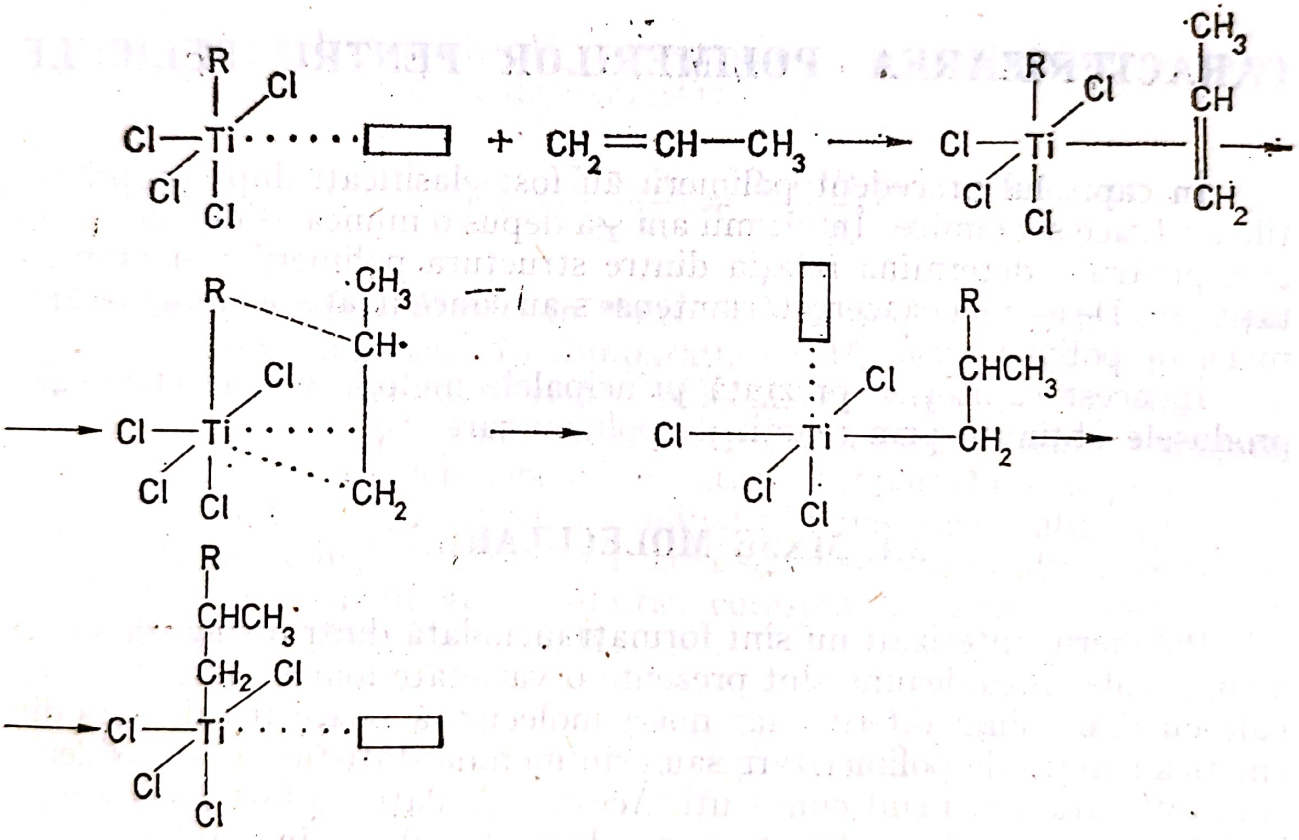
a catalizatorului, această parte conținînd un atom metalic, de exemplu titan, avînd o configurație octaedrică și cu o valență liberă:



R = *grupă alchil sau lanț polimeric*

□ = *valență liberă*

Monomerul este coordinat către atomul de titan prin legătură π, și pătrunde la acesta după cum urmează:



Lanțul polimeric crește astfel succesiv prin inserția unităților de monomer la atomul de titan.

Una din caracteristicile importante ale polimerizării în prezența catalizatorilor Ziegler-Natta este controlul asupra drumului prin care monomerul intră în lanțul polimeric. Astfel în cazul polimerizării butadienei este posibil printr-o alegere corespunzătoare a catalizatorului de a se obține polimeri avînd unități cu caracter predominant de *cis* 1,4, *trans* 1,4, izotactic 1,2 sau sindiotactic 1,2.

Scanned with OKEN Scanner

3

CARACTERIZAREA POLIMERILOR PENTRU PELICULE

În capitolul precedent polimerii au fost clasificați după proprietățile lor fizice și chimice. În ultimii ani s-a depus o muncă asiduă de cercetare pentru a determina relația dintre structura polimerilor și proprietățile lor. De asemenea, cercetări intense s-au concentrat și asupra mecanismelor de polimerizare.

În acest capitol se prezintă principalele metode ce caracterizează produsele obținute prin reacții de polimerizare.

3.1. MASE MOLECULARE

Polimerii sintetizați nu sînt formați niciodată dintr-o singură specie de molecule. Întotdeauna sînt prezente o varietate foarte mare de molecule cu dimensiuni diferite, iar masa moleculară poate fi calculată din cinetica reacției de polimerizare sau prin metode statistice, în stare ideală cînd toți parametrii sînt cunoscuți. Aceste calculații au fost discutate pe larg de F l o r y [17], iar funcția generală de distribuție în cazul reacțiilor de policondensare a fost preconizată de S t o c k m a y e r [18]. În general prin termenul de masă moleculară a unui polimer, indiferent dacă distribuția este largă sau redusă, se înțelege întotdeauna o valoare medie.

Cea mai simplă medie este nuumărul mediu M_n, ce corespunde unei mase moleculare medii, în cazul în care polimerul conține n_1, n_2, n_3, ... molecule cu mase moleculare M_1, M_2, M_3, ..., date de furmula:

$$M_n = \frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care: Σn_i este N, numărul total de molecule; $n_i M_i = W_i$, masa tuturor moleculelor ale speciilor i; rezultă $\sum n_i M_i = W$, greutatea totală a materialului. Numărul masei moleculare medii este deci masa totală a tuturor moleculelor împărțită la numărul total de molecule. Proprietățile care depind de numărul moleculelor prezente referitor la mărimea lor, depind deci direct de M_n. Astfel de proprietăți sînt cele intrinseci ale soluțiilor: presiunea osmotică, scăderea punctului de înghețare, creșterea punctului de fierbere și scăderea presiunii de vapori. Măsurarea acestor proprietăți permite estimarea valorii lui M_n. Valoarea lui M_n poate fi obținută și prin metode chimice și anume prin determinarea valorii acidității, a cifrei de hidroxil sau nesaturarea reziduală, respectiv determinării grupelor funcționale ale macromoleculei.

Masa moleculară medie M_w corespunde celui de al doilea moment al distribuției și este dată de expresia:

$$M_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}.$$

Moleculele mari influențează în două direcții M_w, atît prin numărul lor cît și prin dimensiune. În comparație cu M_n, M_w ne dă o indicație asupra mărimii distribuției masei moleculare. Raportul M_w M_n este funcția cea mai folosită pentru acest scop. Dacă este prezentă o singură specie, M_w/M_n este evident egal cu unitatea iar raportul crește pe măsura lărgirii distribuției. M_w poate fi determinatprin măsurarea difuziei luminii prin soluții de polimer și prin observarea sedimentării în ultracentrifugă.

Al treilea moment al distribuției corespunde la masa moleculară medie M_z și este dată de formula:

$$M_z = \frac{\sum n_i^2 M_i^3}{\sum n_i M_i^2}.$$

Această valoare poate fi determinată prin tehnica ultracentrifugării, studiindu-se echilibrul dintre sedimentarea și difuzia moleculelor solvite. Se pot evalua și calcula și valori medii mai ridicate, dar ele au numai un interes teoretic.

Metoda cea mai comună de a controla masele moleculare este prin măsurarea vîscozității. În anul 1950 F l o r y [19] a arătat că există o relație simplă între vîscozitatea produsului topit și M_w în poliesterii lineari obținuți din decametilen glicol și acid adipic. Din păcate, vîscozitatea produsului topit este influențată prin ramificări ale lanțurilor și efectul este dependent și de lungimea lanțului, astfel că metoda nu

Scanned with OKEN Scanner

este aplicabilă pentru determinarea directă a lui M_w. Viscozitățile în soluție sînt, de asemenea, legate de masa moleculară medie. La o diluție foarte înaintată această medie nu diferă cu mult de M_w și în anumite cazuri devine identică cu M_w.

3.2. METODE DE DETERMINARE A MASELOR MOLECULARE

Masa moleculară a polimerilor poate fi determinată prin analiza grupelor funcționale realizată prin metode fizice sau chimice, prin măsurarea proprietăților osmotice, a difracției luminii sau ultracentrifugare, sau prin măsurarea viscozității soluțiilor respective. Aceste metode sînt toate absolute, cu excepția ultimei, masa moleculară putînd fi calculată fără o referire la o altă metodă. Măsurarea viscozității soluțiilor diluate nu este o metodă directă de măsurare a masei moleculare, dar valoarea metodei constă în simplicitatea tehnicii sale și pentru faptul că poate fi legată empiric de masa moleculară a multor sisteme. Cu excepția unor analize de grupe funcționale, toate metodele cer solubilitatea polimerului și toate solicită extrapolarea la diluție infinită, respectiv folosirea unui solvent pentru a se obține proprietățile unei soluții ideale.

3.2.1. ANALIZA GRUPELOR FUNCȚIONALE

Determinarea masei moleculare a unei substanțe macromoleculare se poate realiza prin cunoașterea conținutului unui atom caracteristic sau a grupei funcționale din moleculă. Acest procedeu a fost aplicat în domeniul proteienelor, unde s-a determinat masa moleculară de circa 16 000 a oxihemoglobinei pe baza conținutului de fier.

Evaluarea masei moleculare prin determinarea grupelor terminale este limitată la un domeniu de mase moleculare relativ restrîns. Acest lucru se datorește faptului că în macromolecule cu o masă moleculară mai mare decît 50 000 există un număr relativ redus de grupe terminale. În cazul mcaromoleculelor cu o masă moleculară mai mare decît 100 000, ca de exemplu cauciucul sau celuloza, procedeul nu se poate aplica.

Cînd constituția polimerului nu este cunoscută, determinarea grupelor terminale poate produce erori în stabilirea maselor moleculare, datorită influenței legăturilor ramificate.

3.2.2. METODE ULTRAMISCROSCOPICE ȘI MICROSCOPIE ELECTRONICĂ.

Datorită succesului deosebit al ultramicroscopiei în domeniul coloizilor, unde s-au putut determina particulele coloidale anorganice, S t a u d i n g e r a propus aplicarea metodei în domeniul macromoleculelor

Scanned with OKEN Scanner

[20]. Experiențele efectuate au arătat că metoda nu se poate aplica în cazul moleculelor de polimeri lineari. Datorită diametrului lor mic, ele nu pot fi detectate cu ajutorul unui ultramicroscop.

Este posibil să se recunoască cu ajutorul microscopului electronic macromolecule sferice cu mase moleculare ridicate. Acest lucru a fost confirmat pentru prima oară de către M. Staudinger și G. A. Kausche în anul 1939. Mai tîrziu E. Husemann și H. Ruska au reușit fotografierea moleculelor de *p*-iodobenzoilglicogenului cu o masă moleculară medie de 6 000 000. În general această metodă contribuie cu informații substanțiale asupra formei macromoleculare.

3.2.3. METODA CRIOSCOPICĂ

Scăderea punctului de înghețare a solventului este proporțională cu cantitatea și natura substanței dizolvate, în cazul în care substanța este complet solubilă. Ecuația pentru curba de înghețare este [21]:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,s}} = -\frac{R}{L_f} \ln N_{x,s}, \tag{3.1}$$

în care: T este punctul de îngheț al soluției;
$T_{f,s}$ — puntul de îngheț al solventului pur;
L_f — căldura molară de fuziune a solventului;
R — constanta gazelor;
$N_{x,s}$ — fracția molară a solventului în soluție.

Scăderea punctului de îngheț $\Delta t_f = T_{f,s} - T$ este corelația cu compoziția soluției și asigură determinarea masei moleculare. Ecuația (3.1) este aplicabilă însă numai pentru soluții ideale. În cazul soluțiilor neideale fracțiunea molară este înlocuită prin „activitate" și anume:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,s}} = -\frac{R}{L_f} \ln a_s, \tag{3.2}$$

unde a_s este activitatea solventului, determinată experimental. Activitățile sînt funcții determinate experimental, analoage cu concentrațiile, care cuprind însă o corecție a devierii de la comportarea ideală. Activitățile sînt calculate din devierile sistemului față de proprietățile soluțiilor și gazelor ideale. Pentru soluții foarte diluate ecuația se reduce la

$$\Delta t_f = K_f C = R_f \frac{W_A}{W_s} \cdot \frac{1\,000}{M_A} \tag{3.3}$$

unde: K_f este constanta de scădere a punctului de îngheț;
C — molaritatea soluției;
W_A — masa solvitului dizolvat în masa W_s a solventului;
M_A — masa moleculară a solvitului.

Scanned with OKEN Scanner

K_f poate fi astfel calculat după ecuația:

$$K_f = \frac{RT_s^2 M_s}{1\,000\, L_f} \tag{3.4}$$

3.2.4. METODA EBULIOSCOPICĂ

Această metodă depinde de creșterea punctului de fierbere a solventului, creșterea fiind proporțională cu cantitatea și natura substanței dizolvate. Astfel relația pentru soluții neideale este:

$$\frac{1}{T_{b,s}} - \frac{1}{T} = -\frac{R}{L_b} \ln a_s \tag{3.5}$$

unde: L_b este căldură molară de vaporizare a solventului;
$T_{b,s}$ — punctul de fierbere al soluției;

iar pentru soluții foarte diluate relația se reduce la

$$\Delta t_b = K_b C = K_b \frac{W_A}{W_s} \cdot \frac{1\,000}{M_A} \tag{3.6}$$

unde K_b este constanta de creștere a punctului de fierbere a solventului, analoagă cu constanta de scădere a punctului de îngheț.

3.2.5. METODA SCĂDERII PRESIUNII DE VAPORI

În ultimii ani se folosește tot mai des metoda determinării maselor moleculare măsurînd scăderea presiunii de vapori, prin tehnica cuoscută sub denumirea de „osmometrie în fază de vapori". Ea se aplică produselor ce au o masă moleculară prea scăzută pentru a fi măsurate într-un osmometru cu membrană. Cu această metodă se măsoară diferența de temperatură rezultată prin evaporarea anumitor proporții de solvent dintr-o soluție de polimer și condensarea în picături a solventului pur într-o atmosferă de vapori de solvent. O prezumție importantă a acestei metode este faptul că diferența de temperatură este proporțională cu scăderea presiunii de vapori a soluției de polimer la echilibru și în consecință cu masa moleculară medie. Măsurătorile trebuie realizate la anumite concentrații și extrapolate la $c = 0$. Ca și în cazul ebuliometriei și a crioscopiei, metoda este folositoare pentru mase moleculare pînă la 40 000. După P a s t e r n a k [22] osmometrul în fază de vapori (fig. 3.1) este prevăzut cu seringi hipodermice, din care se injectează picături de solvent și soluții de polimer pe „paturile" a doi termistori folosiți ca elemente de înregistrare a temperaturii și menținuți într-o atmosferă

Scanned with OKEN Scanner

de vapori de solvent. Activitatea minimă a solventului în picătură de soluție duce la un exces de condensare a solventului față de evaporarea comparată cu picătura solventului pur. Excesul căldurii de vaporizare

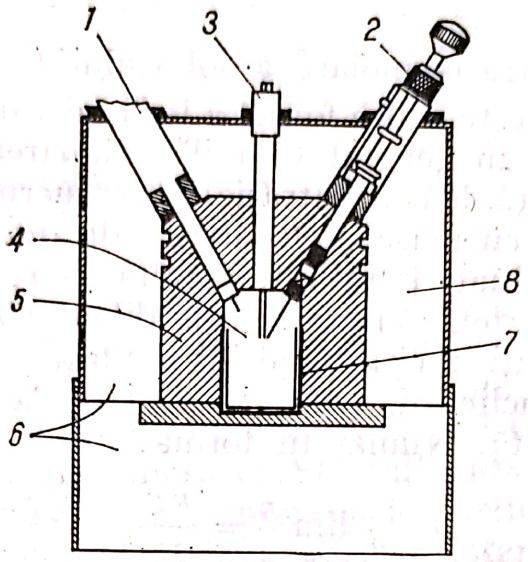


Fig. 3.1. Cameră de măsurare a osmometrului în fază de vapori:
1 — ghidaj seringă; *2* — seringă; *3* — termistor; *4* — cameră; *5* — bloc aluminiu Q; *6* — burete; *7* — capsule și fitil; *8* — solvent.

astfel eliberate duce la o creștere de temperatură, de obicei mai redusă decît aceea prevăzută din considerații termodinamice, datorită pierderilor de căldură.

3.2.6. METODA PRESIUNII OSMOTICE

Pentru materiale cu mase moleculare ridicate se aplică în special metoda presiunii osmotice, membranele semipermeabile realizîndu-se mult mai ușor pentru molecule mai mari.

Cînd o soluție este separată de un solvent de către o membrană semipermeabilă, se formează o presiune diferențială termodinamică datorită diferenței fugacității solventului din soluție față de aceea din faza de solvent. Această presiune diferențială, cunoscută ca presiune osmotică, este raportată la activitatea solventului.

$$\pi = -\frac{RT}{V_s} \cdot \ln a_s, \qquad (3.7)$$

unde π este presiunea osmotică, V_s, — volumul molar al solventului, și a_s, — activitatea solventului. Determinările sînt realizate în soluții foarte diluate și în asemenea cazuri volumul molar al solventului este

Scanned with OKEN Scanner

aproximativ egal cu volumul soluției, activitatea solventului fiind aproximativ egală cu unitatea, iar ecuația (3.7) se reduce la

$$\pi = CRT = \frac{RT}{M} \cdot c \tag{3.8}$$

unde C este concentrația molară a solvitului ($= c/M$).

Această ecuație este o altă formă a legii lui van't Hoff. Dacă ecuația lui van't Hoff ar fi în general valabilă, valoarea lui π/c ar fi o constantă și independentă de concentrație. Acest lucru nu este însă adevărat în cazul polimerilor cu masă moleculară ridicată. Numai în cazul unei soluții de polimeri diluate la infinit, rezultatele ecuației de mai sus dau rezultate exacte. Astfel, pentru soluții diluate ale aceluiași polimer într-o serie de solvenți, un grafic al lui π/c față de c dă o serie de linii drepte de diferite înclinații, care extrapolate la diluție infinită, dau aceeași valoare limită. Numai în forma:

$$\lim_{c \to 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} \tag{3.9}$$

unde $\lim_{c \to 0} \frac{\pi}{c} = \left(\frac{\pi}{c}\right)_0$ este ecuația ce poate fi folosită pentru polimeri cu masă moleculară ridicată. Valoarea $(\pi/c)_0$ este cunoscută ca presiunea osmotică redusă și se obține prin determinarea presinii osmotice a unei serii de soluții diluate de polimeri de diferite concentrații și reprezentînd grafic π/c față de c și extrapolînd la concentrația zero. Presiunea osmotică redusă va fi dată astfel de relația

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c}\right)_0} \tag{3.10}$$

Pentru a determina presiunea osmotică a unei soluții se folosesc fie metode statice fie dinamice. În metoda statică, presiunea osmotică a soluției este echilibrată de coloana de lichid ce se formează prin influxul solventului în soluție; presiunea osmotică se estimează prin creșterea presiunii în timp. Sistemul este relativ simplu și ușor de construit. El constă dintr-o membrană semipermeabilă care separă un tub care conține soluția și atașat un tub capilar calibrat și un rezervor pentru solvent.

Metoda dinamică se bazează pe o presiune externă de o valoare cunoscută care se opune presiunii osmotice. Avantajul principal al osmometrului dinamic simetric este rapiditatea cu care se poate realiza determinarea, în timp ce metoda statică este mult mai precisă. O tehnică mult mai recentă, cunoscută ca distilare izotermă, are aplicabilitate asupra unui domeniu foarte larg de mase moleculare. Metoda este însă foarte

Scanned with OKEN Scanner

sensibilă la contaminarea solventului cu molecule mici, de exemplu apă, totodată necesitînd un control foarte riguros al temperaturii.

Calitatea măsurătorii în metoda presiunii osmotice depinde în special de calitatea membranei folosite. Membrana, pe lîngă faptul că trebuie să fie semipermeabilă, trebuie să permită transferul unui procent ridicat de solvent. Celuloza regenerată, care nu a fost uscată, pare să fie materialul optim pentru determinarea maselor moleculare ale polimerilor.

3.2.7. METODA DIFUZIEI ȘI A SEDIMENTĂRII

Metoda ultracentrifugării este considerată ca și clasică pentru obținerea maselor moleculare, pentru că poate da curba distribuției masei moleculare. Metoda se bazează pe studiile lui S v e d b e r g [23], care are ca principiu diminuarea concentrării unor soluții supuse ultracentrifugării, în funcție de mărimea și masa particulelor, existînd o re ație matematică între particule și masa lor. Sub influența gravitației, schimbări în concentrație vor avea loc numai dacă particulele au dimensiuni foarte mari. Chiar în cazul soluțiilor unor substanțe macromoleculare, folosind tehnica sedimentării gravitaționale, nu este posibil a se obține schimbări în concentrație, care să se poată măsura cu suficientă precizie. Diferența de concentrație poate fi mărită prin creșterea forței de circa un milion de ori față de cea inițială folosind o ultracentrifugă, care înlocuiește forța gravitațională cu forța centrifugă.

Ultracentrifugele sînt folosite în două direcții, pentru a determina mărimea particulelor: (1) măsurări ale vitezei de sedimentare, și (2) determinarea distribuției concentrației particulelor cînd vitezele de difuzie și sedimentare sînt egale (metoda sedimentării la echilibru). Prima metodă necesită forțe centrifuge foarte puternice, cîteodată mai mari de 250 000 de ori de cît forța gravitației. Ultima metodă necesită forțe centrifuge mai reduse (1 000 pînă la 100 000 de ori forța gravitației), dar necesită un timp foarte îndelungat, de la zile pînă la săptămîni, pînă se poate ajunge la echilibru. Ambele metode au nevoie de un control precis al temperaturii și al stabilității mecanice, pentru a preveni amestecarea prin convecție termică sau mecanică.

Metoda vitezei de sedimentare. În această metodă ultracentrifuga este condusă la o viteză ridicată astfel că solvitul este transportat la partea de jos a celulei. Viteza de sedimentare este dată de constanta de sedimentare:

$$s = \frac{1}{w^2 r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \frac{m(1-\bar{v}\rho)}{f} \qquad (3.11)$$

și funcție de masa particulei prin coeficientul de fricțiune f. În relația (3.11) m este masa substanței, r — distanța de axa de rotație, w — viteza

Scanned with OKEN Scanner

unghiulară a rotației, $\bar{v}$ — volumul specific parțial al polimerului și ρ — densitatea soluției. Pentru particulele rigide f are o valoare precis definită (pentru sfere solide cu diametru d, f este dat de relația lui Stocks, $f = 3\pi\eta d$), dar pentru polimeri reticulați întîmplător, evaluarea lui f este mult mai dificilă. Ea poate fi legată de coeficientul de difuzie D, iar la diluție infinită $D = RT/f$, astfel că relația devine

$$\frac{D}{s} = \frac{RT}{M(1 - \bar{v}\rho)}. \tag{3.12}$$

Cu toate acestea, chiar în cazul măsurării unei singure specii, ecuația nu a mai fost extinsă pentru a ține seama simultan de efectele difuziei ce au loc în celula ultracentrifugii, de deviațiile de la idealitate și compresibilitate ale solventului și ale solvitului în domeniul de centrifugare ridicată. În soluții polidisperse, apar complicații suplimentare în stabilirea maselor moleculare, pentru că D și s trebuie determinate ca valori medii în mod separat. În general, ca urmare a numărului de aproximații și prelucrarea complexă a datelor cerute în acest procedeu, metoda se aplică numai pentru determinări calitative.

Metoda sedimentării la echilibru. În această metodă ultracentrifuga este acționată la o viteză de rotație redusă pe o perioadă de 1 la 2 săptămîni în condiții constante. Se atinge un echilibru termodinamic în care polimerul este distribuit în celulă după masa sa moleculară și distribuția masei moleculare, forța de sedimentare a fiecărei specii fiind balansată de tendința ei de a difuza împotriva gradientului de concentrație, rezultat din mișcarea în mediul centrifugal. Forța acționată asupra unei particule de masă m la o distanță r de axa de rotație este $w^2r\,(1 - \bar{v}\rho)m$ și scriind energia liberă molară parțială în termenii acestei forțe și aplicînd condițiile de echilibru se obține:

$$\frac{M(1 - \bar{v}\rho)\,w^2r}{RT} = \frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r}\left(1 + c\frac{\mathrm{d}\ln\gamma}{\mathrm{d}c}\right) \tag{3.13}$$

unde cel de al doilea termen este corecția pentru neidealitate, γ fiind coeficientul de activitate. Pentru soluții ideale, această ecuație se poate integra la:

$$M = \frac{2RT\ln(C_2/CC_1)}{(1 - \bar{v}\rho)w^2(r_2^2 - r_1^2)} \tag{3.14}$$

unde C_1 și C_2 sînt concentrațiile la cele două puncte r_1 și r_2 ale celulei.

Dezavantajul cel mai mare al metodei de sedimentare la echilibru constă în faptul că necesită un număr de zile pentru a se ajunge la echilibru, chiar dacă se folosesc celule de dimensiuni foarte reduse.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.8. METODA VÎSCOZITĂȚII

Folosirea vîscozității pentru a determina masa moleculară a polimerului a fost recunoscută de S t a u d i n g e r încă în anul 1930 [24]. Vîscozitatea soluției este de fapt o măsură a mărimii și extinderii polimerului în spațiu. Ea este empiric legată de masa moleculară pentru polimerii lineari. Simplitatea determinării și corelarea raportului vîscozitate/masă moleculară constituie un instrument foarte larg folosit pentru caracterizarea moleculară a polimerilor.

Măsurarea vîscozității unei soluții se face de obicei prin compararea timpului t necesar pentru un volum specific al unei soluții de polimer de a curge printr-un tub capilar, față de un timp t_0 corespunzător solventului. Din t, t_0, și concentrația soluției derivă o serie de ecuații redate în tabelul 3.1. Vîscozitatea se exprimă în sistemul internațional în grame pe decilitru (g/dl, g/100 ml). Vîscozitatea intrinsecă $[\eta]$ este indepen-

Tabelul 3.1. **Nomenclator de viscozitate**

Denumire obișnuită	Denumire recomandată	Ecuații
Viscozitate relativă	Raportul viscozității	$\eta_r = \eta/\eta_0 \simeq t/t_0$
Viscozitate specifică	—	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 =$ $= (\eta - \eta_0)\eta_0 \simeq (t - t_0)t_0$
Viscozitate redusă	Numărul viscozității	$\eta_{red} = \eta_{sp/c}$
Viscozitate inerentă	Numărul logaritmic al viscozității	$\eta_{ine} = (\ln \eta_r)/c$
Viscozitate intrinsecă	Numărul limită al viscozității	$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c=0} =$ $= [(\ln \eta_r)/c]_{c=0}$

dentă de concentrația în virtutea extrapolării la $c = 0$, dar este funcție de solventul folosit. Viscozitatea inerentă la o concentrație specifică, de obicei 0,5 g/dl, este folosită cîteodată ca o valoare aproximativă pentru $[\eta]$. Vîscozitatea soluțiilor diluate este de obicei măsurată cu vîscozimetre capilare de tip Ostwald — Fenske sau Ubbelohde (fig. 3.2, *a* și *b*). Ultimul are avantajul că măsurarea este independentă de cantitatea soluției din vîscozimetru și se pot efectua măsurări ale unei serii de concentrații prin diluție succesivă. Măsurările se efectuează la temperaturi relativ constante, cu variații de maximum $\pm 0{,}02$°C. Timpul de curgere este lung, de preferat peste 100 s. pentru a minimaliza corecții asupra datelor observate.

Scanned with OKEN Scanner

În anul 1930 Staudinger a prevăzut că viscozitatea redusă a polimerilor este proporțională cu masa moleculară, propunînd o ecuație empirică [25]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = KM \tag{3.15}$$

Variația raportului $\eta\ sp/c$ față de concentrație, a dus la înlocuirea ei cu valoarea extrapolată la concentrația egală cu zero $[\eta]$

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \tag{3.16}$$

ecuația lui Staudinger devenind, prin modificarea lui Mark-Houwing

$$[\eta] = KM^{\alpha} \tag{3.17}$$

unde α este o a doua constantă, fiind un parametru al formei moleculare. Constantele K și α sînt caracteristice pentru fiecare pereche de polimer-solvent determinate dintr-un grafic logaritmic al vîscozității și masei

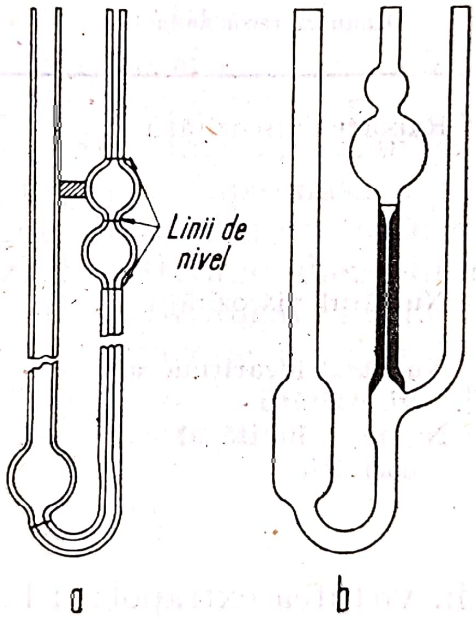


Fig. 3.2. Viscozimetre capilare folosite de obicei pentru determinarea viscozității polimerilor:

a — Ostwald-Fenske; *b* — Ubbelohde.

moleculare, iar M reprezintă masa moleculară medie (fig. 3.3). Pentru polimerii reticulați întîmplător valoarea lui α este între 0,6 și 0,8. Valorile tipice ale lui K sînt între 0,5 și $5 \cdot 10^{-4}$. Această relație empirică între vîscozitate și masa moleculară este valabilă numai pentru polimeri lineari.

Scanned with OKEN Scanner

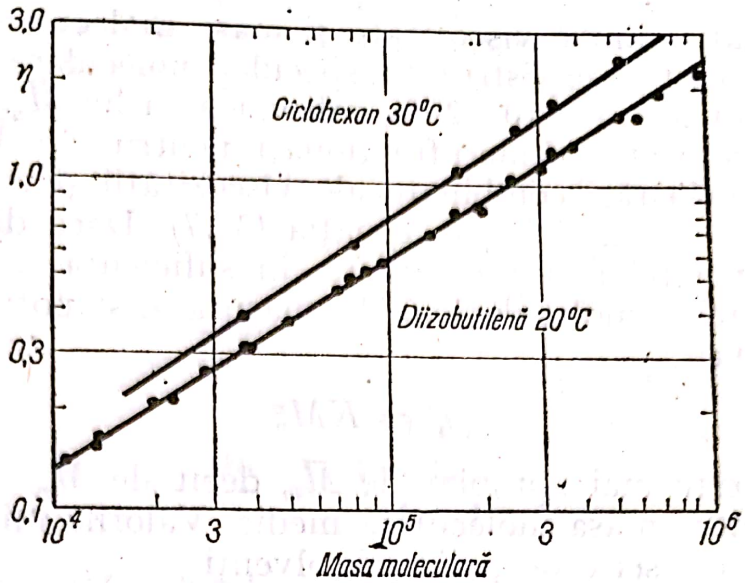


Fig. 3.3. Relația dintre viscozitatea intrinsecă și masa moleculară pentru poliizobutilenă în diizobutilenă și ciclohexan.

Ca urmare a celor menționate anterior se poate scrie relația:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = KM^{\alpha} \tag{3.18}$$

Deci, la diluție infinită

$$\eta s_p = KM^{\alpha}C. \tag{3.19}$$

La această diluție se poate presupune că fiecare specie de moleculă participă individual la ηsp, de exemplu:

$$\eta sp = \sum_i (\eta s_p)_i = k \sum_i M_i^{\alpha} C_i, \tag{3.20}$$

deci

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = K \sum_i M_i^{\alpha} C_i / C, \tag{3.21}$$

unde

$$C = \sum_i C_i. \tag{3.22}$$

Astfel $[\eta]$ măsoară o medie calculată din α puteri ale indivizilor M_i. Scriind media ca M_v, avem ecuația lui Schaefgen [27]:

$$\overline{M}_v = \frac{[\Sigma W_i M^{i\,1/\alpha}]}{\Sigma W_i} = \left[\frac{\Sigma N_i M_i^{1+\alpha}}{\Sigma N_i M_i}\right]^{1/\alpha} \tag{3.23}$$

Scanned with OKEN Scanner

care ne dă relația dintre viscozitate și masa moleculară medie. Astfel $\bar{M}_v$ depinde de α cît și de distribuția speciilor moleculare. Pentru majoritatea polimerilor $\bar{M}_v$ este 10—20% sub valoarea lui $\bar{M}_w$. Pentru $\alpha = 1$, $\bar{M}_v = \bar{M}_w$. Dacă există polimeri fracționați, pentru care $\bar{M}_n \simeq \bar{M}_v \simeq \bar{M}_w$ se pot realiza măsurări combinate ale vîscozității și masei moleculare pentru a evalua constantele din ecuația (3.17). Dacă distribuția masei moleculare a mostrelor sînt cunoscute în suficientă măsură pentru a calcula $\bar{M}_v$ din masa moleculară medie măsurată, se pot evalua constantele din ecuația:

$$[\eta] = KM_v^a \tag{3.24}$$

Pentru că M_v este mai apropiat de $\bar{M}_w$ decît de $\bar{M}_n$, pentru această evaluare se preferă masa moleculară medie. Valorile lui K și α au fost publicate pentru o serie de polimeri-solvenți.

Ecuația (3.24) este neprecisă pentru mase moleculare sub circa 50 000 datorită deviațiilor de la relația primară. Pentru rezultate mai bune în acest domeniu, S t o c k m a y e r [28] folosește următoarea ecuație:

$$[\eta] = KM^{1/2} + K'M. \tag{3.25}$$

Aici primul termen este determinat de interacțiuni ale șirurilor scurte, iar cel de al doilea membru de către interacțiuni ale lanțurilor lungi. Forma și valoarea lui K' variază funcție de diversele teorii emise.

3.2.9. ANALIZA PRIN DIFUZIA LUMINII

Deși teoria difuziei luminii prin lichide simple sau amestecuri a fost emisă de Einstein și de von Smoluchowski în anul 1908, aplicarea ei la măsurarea maselor moleculare ale polimerilor este relativ recentă. Această aplicare a fost realizată de D e b y e [29] în anul 1944 și s-a extins în acest domeniu cu un succes considerabil [30].

Dacă o sursă de lumină este trecută printr-o regiune uniformă transparentă, ca de exemplu un cuarț perfect cristalin din punct de vedere optic, în mod practic nu are loc radiația laterală. Dacă sursa trece prin lichide omogene, mișcarea termică cauzează fluctuații în densitate, care la rîndul ei produce variații locale ale indicelui de refracție și se manifestă prin difuzia unei părți a luminii. În cazul soluțiilor diluate de polimeri, aproape întreaga difuzie este cauzată în special de fluctuațiile concentrației față de fluctuațiile densității.

Astfel, cînd o sursă de lumină se difuzează printr-o soluție de polimer neabsorbant, intensitatea luminii difuzate este dependentă de mărimea și forma moleculelor polimerului. Exceptînd metoda ultracentrifugării la echilibru folosită în unele condiții, metoda difuziei luminii este unică

Scanned with OKEN Scanner

prin faptul că măsoară masa moleculară medie în mod direct. Dacă nu are loc un fenomen de fluorescență sau absorbție, toată pierderea de lumină se datorește difuziei și relația dintre intensitatea inițială a luminii și lumina difuzată este dată de relația:

$$I = I_0 e^{-\tau l} \tag{3.25'}$$

în care I_0 este intensitatea luminii care intră în celulă, I este intensitatea luminii care părăsește celula, l este egal cu adîncimea soluției sau lungimea celulei și τ (difuzia) este denumită turbiditatea soluției. Turbiditatea soluțiilor de polimer este raportată la masa moleculară a solvitului. Ecuația de bază este

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT}\left(\frac{d\pi}{dc}\right), \tag{3.26}$$

unde $d\pi/dc$ reprezintă schimbarea presiunii osmotice cu concentrația. Din moment ce relația dintre presiunea osmotică și concentrația soluției de polimer este

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Bc. \tag{3.27}$$

Ecuația (3.26) poate fi scrisă în forma:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{Mw} + \frac{2B}{RT}c, \tag{3.28}$$

unde

$$H = \frac{32^3}{3\lambda^4 N_0} \cdot n^2 \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2; \tag{3.29}$$

c este concentrația;
n — indicele de refracție a solventului;
N_0 — numărul lui Avogadro;
λ — lungimea de undă a luminii folosite;
$\frac{dn}{dc}$ — schimbarea indicelui de refracție a soluției față de concentrație.

Masa moleculară este obținută prin reprezentarea grafică a lui $H(c/\tau)$ față de c și extrapolarea la concentrație zero. Interceptarea pe ordonată dă masa moleculară. Metoda de analiză prin difuzie poate fi folosită pentru a măsura masa moleculară a polimerilor sub 5000; intensitatea luminii difuzate a unei soluții de polimer cu o masă moleculară mai scăzută este, de obicei prea mică, pentru a fi măsurată cu precizie.

Scanned with OKEN Scanner

prin faptul că măsoară masa moleculară medie în mod direct. Dacă nu are loc un fenomen de fluorescență sau absorbție, toată pierderea de lumină se datorește difuziei și relația dintre intensitatea inițială a luminii și lumina difuzată este dată de relația:

$$I = I_0 e^{-\tau l} \tag{3.25'}$$

în care I_0 este intensitatea luminii care intră în celulă, I este intensitatea luminii care părăsește celula, l este egal cu adîncimea soluției sau lungimea celulei și τ (difuzia) este denumită turbiditatea soluției. Turbiditatea soluțiilor de polimer este raportată la masa moleculară a solvitului. Ecuația de bază este

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT}\left(\frac{d\pi}{dc}\right), \tag{3.26}$$

unde $d\pi/dc$ reprezintă schimbarea presiunii osmotice cu concentrația. Din moment ce relația dintre presiunea osmotică și concentrația soluției de polimer este

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Bc. \tag{3.27}$$

Ecuația (3.26) poate fi scrisă în forma:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{Mw} + \frac{2B}{RT}c, \tag{3.28}$$

unde

$$H = \frac{32^3}{3\lambda^4 N_0} \cdot n^2 \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2; \tag{3.29}$$

c este concentrația;
n — indicele de refracție a solventului;
N_0 — numărul lui Avogadro;
λ — lungimea de undă a luminii folosite;
$\frac{dn}{dc}$ — schimbarea indicelui de refracție a soluției față de concentrație.

Masa moleculară este obținută prin reprezentarea grafică a lui $H(c/\tau)$ față de c și extrapolarea la concentrație zero. Interceptarea pe ordonată dă masa moleculară. Metoda de analiză prin difuzie poate fi folosită pentru a măsura masa moleculară a polimerilor sub 5000; intensitatea luminii difuzate a unei soluții de polimer cu o masă moleculară mai scăzută este, de obicei prea mică, pentru a fi măsurată cu precizie.

Scanned with OKEN Scanner

prin faptul că măsoară masa moleculară medie în mod direct. Dacă nu are loc un fenomen de fluorescență sau absorbție, toată pierderea de lumină se datorește difuziei și relația dintre intensitatea inițială a luminii și lumina difuzată este dată de relația:

$$I = I_0 e^{-\tau l} \tag{3.25'}$$

în care I_0 este intensitatea luminii care intră în celulă, I este intensitatea luminii care părăsește celula, l este egal cu adîncimea soluției sau lungimea celulei și τ (difuzia) este denumită turbiditatea soluției. Turbiditatea soluțiilor de polimer este raportată la masa moleculară a solvitului. Ecuația de bază este

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT}\left(\frac{d\pi}{dc}\right), \tag{3.26}$$

unde $d\pi/dc$ reprezintă schimbarea presiunii osmotice cu concentrația. Din moment ce relația dintre presiunea osmotică și concentrația soluției de polimer este

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Bc. \tag{3.27}$$

Ecuația (3.26) poate fi scrisă în forma:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{Mw} + \frac{2B}{RT}c, \tag{3.28}$$

unde

$$H = \frac{32^3}{3\lambda^4 N_0} \cdot n^2 \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2; \tag{3.29}$$

c este concentrația;
n — indicele de refracție a solventului;
N_0 — numărul lui Avogadro;
λ — lungimea de undă a luminii folosite;
$\frac{dn}{dc}$ — schimbarea indicelui de refracție a soluției față de concentrație.

Masa moleculară este obținută prin reprezentarea grafică a lui $H(c/\tau)$ față de c și extrapolarea la concentrație zero. Interceptarea pe ordonată dă masa moleculară. Metoda de analiză prin difuzie poate fi folosită pentru a măsura masa moleculară a polimerilor sub 5000; intensitatea luminii difuzate a unei soluții de polimer cu o masă moleculară mai scăzută este, de obicei prea mică, pentru a fi măsurată cu precizie.

Scanned with OKEN Scanner

3.3. CRISTALINITATEA POLIMERILOR

Polimerii pot fi pe scurt divizați în două categorii, unii care sînt în totalitate amorfi și alții care sînt parțial cristalini. Unii polimeri sînt întotdeauna amorfi în orice condiții, pe cînd polimerii care sînt parțial cristalini pot fi amorfi în unele condiții, ca de exemplu deasupra punctului lor de topire.

Cele două categorii de polimeri se deosebesc foarte ușor una de alta prin fotografii cu ajutorul razelor X sau prin măsurători efectuate cu un contor Geiger a intensității razelor X difuzate. Polimerii amorfi prezintă același tip de aureolă difuză ca și în cazul fotografiilor cu raze X efectuate asupra lichidelor simple. Structura locală a unui polimer amorf sau a unui lichid simplu nu are un grad ridicat de ordonare spațială, care este caracteristică cristalelor. De fapt, de la oricare punct al structurii pînă la o distanță de aproximativ 15 Å, configurația spațială a polimerilor amorfi și a lichidelor simple este similară.

Diagramele cu raze X ale polimerilor cristalini prezintă o serie de inele de difracție ascuțite și clare, suprapuse pe aureole difuze. Aureolele difuze provin de la regiunile amorfe ale polimerului, iar inelele clare vin din regiunile cristaline (cristalite), încrustate în matriță amorfă. Cristalitele individuale sînt mici, dimensiuni tipice putînd fi de 100 Å × 200 Å × 200Å. Cristalitele individuale în general se grupează în agrega largi denumite sferulite, care au de obicei o dimensiune vizibilă cu ochiul liber cînd sînt privite între polariode încrucișate.

3.3.1. COMPARAȚIA DINTRE T_g ȘI T_m

Polimerii sînt unici în felul lor în aceea că au două temperaturi de topire. Domeniul de topire care are loc la temperaturi scăzute nu este de fapt un punct de topire, ci mai mult o temperatură de înmuiere. Această temperatură denumită temperatură de tranziție cristalină T_g, reprezintă domeniul de temperatură în care mișcarea termică a moleculelor devine atît de înceată, încît ele nu mai pot răspunde într-un timp rezonabil la acțiunea unei forțe aplicate. În consecință se observă că materialul trece dintr-o stare moale într-o stare mai dură odată cu scăderea temperaturii. În acest domeniu de temperatură, mișcările vibraționale sînt suplimentate prin mișcări de rotație pe măsura creșterii temperaturii, corespunzînd totodată cu o schimbare a proprietăților, respectiv trecerea din fază cristalină în fază plastică. Deseori, însă, în special în cazul polimerilor cu masă moleculară mai redusă și cu o structură foarte neregulată, ca de exemplu în cazul esterilor maleici ai colofoniului și a rășinilor fenolice modificate, nu se observă o stare plastică peste temperatură T_g, ci în special se găsesc tranziții de la solide fria-

Scanned with OKEN Scanner

bile la lichide vîscoase. Așa-numitul punct de înmuiere sau temperatura de distorsiune termică sînt strîns legate de T_g, fiind în general cu 10—20°C mai ridicate, funcție de metoda de măsurare. Din moment ce relaxarea moleculară de un timp finit are loc în această stare de tranziție, proporția timpului experienței are o influență deosebită asupra temperaturii T_g la care se observă această schimbare. Se constată că polimerii avînd un T_g sub temperatura ambiantă vor avea proprietățile plasticelor sau a lichidelor vîscoase, iar cele care au un T_g peste această temperatură vor fi sticloase și friabile. Din aceste motive, T_g nu este denumită temperatură de topire, spre deosebire de adevărata temperatură termodinamică de topire, notată cu T_m.

Cele mai evidente schimbări ce au loc la un punct adevărat de topire se pot observa cel mai bine prin difracția razelor X. Sub temperatura de topire T_m, materialele semicristaline prezintă o fotografie tipică a unei pulberi cristaline, după cum se constată în fig. 3.4 [31]. Se constată o serie de inele clare de difracție care arată că substanța conține cristale orientate întîmplător. Diametrul inelelor circulare poate fi folosit ca o măsură a spațiului atomic în interiorul cristalelor. Prezența lor dovedește că materialul este format cel puțin parțial din structuri atomice perfect ordonate. Din ascuțimea liniilor de difracție se poate face o imagine asupra mărimii structurii cristalitelor. S-a constatat că dimensiunile cristalitelor sînt în majoritatea cazurilor de ordinul a cîteva sute de angstromi. Din punct de vedere atomic aceste dimensiuni sînt mari, diametrul atomului de carbon fiind mai mic de 2Å. Din punct de vedere

Fig. 3.4. Difracția razelor X pentru cauciuc siliconic netensionat la —60°C.

macroscopic, ele sînt însă extrem de mici și nu pot fi descompuse cu ajutorul unui microscop optic.

La o anumită temperatură T_m și deasupra ei, razele X nu mai arată inele de difracție ascuțite ca cele din fig. 3.1; acest lucru demonstrează clar că la T_m cristalitele se rup și se topesc.

În substanță nu mai există ordinea atomică tridimensională și materialul are aparența unui lichid: Deși mai pot exista zone cu o ordine

Scanned with OKEN Scanner

oarecare, structura ordonată nu este mai mare decît pe dimensiuni de cîteva diametre atomice. Nici chiar această ordonare nu poate persista și se schimbă odată cu mișcarea termică ce are loc în faza de lichid. Deci, difuzia moleculară este de multe ori mai rapidă deasupra lui T_m decît sub această temperatură. La o primă aproximație se poate spune că sub T_m, moleculele, sau porțiuni din ele, care se află în regiuni cristaline, nu se pot deplasa. Ele pot vibra în jurul poziției de echilibru și pot chiar să se rotească într-o măsură redusă în unele cazuri excepționale. Moleculele sînt însă închise în spații în interiorul cristalului și deplasarea este la prima aproximare imposibilă. Această afirmație nu este însă în întregime adevărată.

Majoritatea lichidelor cu masa moleculară redusă prezintă numai una din temperaturile de înmuiere caracteristice, respectiv adevărata temperatură termodinamică de topire T_m. Lichidul este foarte fluid la temperaturi numai cu fracțiuni de grade deasupra lui T_m și astfel materialul este evident deasupra temperaturii de stare cristalină. La o fracțiune de grad sub T_m materialul este complet cristalin și moleculele sînt închise în interiorul rețelei. Astfel, nu mai este posibil să se observe temperatura de cristalinitate dacă lichidul cristalizat este răcit în continuare.

Foarte rar se întîlnește un lichid cu masă moleculară redusă care nu cristalizează imediat, ca de exemplu ftalatul de dietil. Lichidul este compus din molecule care aparent au ceva dificultăți în aranjarea lor într-o zonă cristalină. Dacă lichidul este răcit încet la —60°C, el devine foarte vîscos, indicînd că se apropie temperatura de cristalinitate. Nu se constată inele de difracție a razelor X, caracteristice cristalelor, chiar cînd materialul devine asemănător sticlei la circa—65°C. Avem deci un lichid cu greutate moleculară redusă, care nu cristalizează imediat și care poate fi răcit în continuare ca lichid pentru a prezenta proprietățile lichidelor cu energie termică foarte scăzută. Alte substanțe care se comportă în același mod sînt cunoscute și sînt discutate în literatură [33].

Trăsătura caracteristică a ftalatului de dietil este aceea că poate cristaliza și prezenta în anumite condiții un fenomen de topire adevărată. Dacă lichidul este menținut la circa —53°C pentru cîteva ore, el va cristaliza subit și va cristaliza în întregime într-un timp foarte scurt. Cristalele aciforme pot fi apoi încăzite lent. Ele nu se vor topi pînă temperatura nu atinge —8°C, la care punct ele se topesc la o temperatură bine definită T_m. Astfel este posibil, în anumite cazuri, să se observe atît T_g cît și T_m pentru lichide cu masă moleculară redusă. Sînt foarte multe lichide cu mase moleculare reduse care pot fi răcite atît de repede prin domeniul punctului de topire la temperaturi sub valoarea T_g, că respectivele cristale nu au timp să se formeze. Aceste materiale nu vor

Scanned with OKEN Scanner

forma cristale chiar în timp foarte lung, din moment ce ele se află în stare sticloasă și moleculele nu se pot mișca libere în suficientă măsură pentru a se aranja într-o structură cristalină.

Doi factori contribuie la faptul că temperatura de cristalizare este observată la materiale cu masă moleculară ridicată. În primul rînd trebuie menționat că majoritatea polimerilor nu cristalizează. După cum este cunoscut, majoritatea lanțurilor polimerice nu sînt suficient de regulate pentru a permite formarea cristalelor perfecte. Cu cît un cristal este mai imperfect, cu atît va fi mai puțin stabil. Ca rezultat, materialul nu este în stare să formeze nuclee stabile pentru creșterea cristalelor și creșterea va fi imposibilă chiar dacă s-au format nuclee cristaline. Al doilea factor derivă din imposibilitatea de cristalizare a tuturor polimerilor într-un anumit mod și structură. Datorită faptului că majoritatea polimerilor conțin o porțiune ridicată de materiale amorfe chiar la temperaturi inferioare temperaturii de cristalizare, polimerii vor prezenta atît T_g cît și T_m. Un polimer necristalizabil ca de exemplu stirenul polimerizat termic, nu va prezenta schimbări în proprietăți la T_m. Va rămîne mai mult sau mai puțin asemănător lichidelor sub temperatura de cristalizare $T_g = 100°C$, unde devine dur și friabil. Cu toate acestea un polimer cristalizabil ca de exemplu polietilena de densitate scăzută, va cristaliza parțial la $T_m = 110°C$. Sub această temperatură nu mai este un lichid și nu curge sub forțe reduse, dar este relativ moale și flexibilă. La circa $-110°C$ polietilena devine dură și friabilă, proprietate ce este caracteristică pentru materiale la temperatura lor de cristalizare. Astfel, pentru asemenea materiale, atît T_g cît și T_m sînt temperaturi caracteristice și importante.

3.3.2. FACTORII CARE DETERMINĂ CRISTALIZAREA

Criteriul de bază al cristalizării este că energia liberă a frazei cristaline trebuie să fie mai joasă decît energia liberă a frazei lichide. Chiar dacă acest lucru este adevărat, polimerul poate să nu cristalizeze decît în condiții foarte speciale. De exemplu, chiar în cazul ftalatului de dietil cu masă moleculară scăzută, condițiile cinetice hotăresc dacă cristalele cresc sau nu, chiar dacă fraza cristalină este cea mai stabilă. Proprietăți asemănătoare se constată la polimeri [34]. Mulți polimeri cristalizabili se suprarăcesc foarte ușor. Dacă energia liberă a unui lichid este mai ridicată decît a unui cristal, polimerul va cristaliza sub condițiile proprii. Problema de bază ce trebuie rezolvată în determinarea dacă un polimer dat va cristaliza este în esență problema de a compara energia liberă a polimerului lichid cu aceea a cristalului. Mai mulți factori contribuie la schimbarea energiei libere pe măsură ce lichidul trece în cristal (35). În primul rînd, așezarea împreună a unui grup de molecule

Scanned with OKEN Scanner

forma cristale chiar în timp foarte lung, din moment ce ele se află în stare sticloasă și moleculele nu se pot mișca libere în suficientă măsură pentru a se aranja într-o structură cristalină.

Doi factori contribuie la faptul că temperatura de cristalizare este observată la materiale cu masă moleculară ridicată. În primul rînd trebuie menționat că majoritatea polimerilor nu cristalizează. După cum este cunoscut, majoritatea lanțurilor polimerice nu sînt suficient de regulate pentru a permite formarea cristalelor perfecte. Cu cît un cristal este mai imperfect, cu atît va fi mai puțin stabil. Ca rezultat, materialul nu este în stare să formeze nuclee stabile pentru creșterea cristalelor și creșterea va fi imposibilă chiar dacă s-au format nuclee cristaline. Al doilea factor derivă din imposibilitatea de cristalizare a tuturor polimerilor într-un anumit mod și structură. Datorită faptului că majoritatea polimerilor conțin o porțiune ridicată de materiale amorfe chiar la temperaturi inferioare temperaturii de cristalizare, polimerii vor prezenta atît T_g cît și T_m. Un polimer necristalizabil ca de exemplu stirenul polimerizat termic, nu va prezenta schimbări în proprietăți la T_m. Va rămîne mai mult sau mai puțin asemănător lichidelor sub temperatura de cristalizare $T_g = 100°C$, unde devine dur și friabil. Cu toate acestea un polimer cristalizabil ca de exemplu polietilena de densitate scăzută, va cristaliza parțial la $T_m = 110°C$. Sub această temperatură nu mai este un lichid și nu curge sub forțe reduse, dar este relativ moale și flexibilă. La circa $-110°C$ polietilena devine dură și friabilă, proprietate ce este caracteristică pentru materiale la temperatura lor de cristalizare. Astfel, pentru asemenea materiale, atît T_g cît și T_m sînt temperaturi caracteristice și importante.

3.3.2. FACTORII CARE DETERMINĂ CRISTALIZAREA

Criteriul de bază al cristalizării este că energia liberă a frazei cristaline trebuie să fie mai joasă decît energia liberă a frazei lichide. Chiar dacă acest lucru este adevărat, polimerul poate să nu cristalizeze decît în condiții foarte speciale. De exemplu, chiar în cazul ftalatului de dietil cu masă moleculară scăzută, condițiile cinetice hotăresc dacă cristalele cresc sau nu, chiar dacă fraza cristalină este cea mai stabilă. Proprietăți asemănătoare se constată la polimeri [34]. Mulți polimeri cristalizabili se suprarăcesc foarte ușor. Dacă energia liberă a unui lichid este mai ridicată decît a unui cristal, polimerul va cristaliza sub condițiile proprii. Problema de bază ce trebuie rezolvată în determinarea dacă un polimer dat va cristaliza este în esență problema de a compara energia liberă a polimerului lichid cu aceea a cristalului. Mai mulți factori contribuie la schimbarea energiei libere pe măsură ce lichidul trece în cristal (35). În primul rînd, așezarea împreună a unui grup de molecule

Scanned with OKEN Scanner

în fază lichidă pentru a forma un cristal, duce la formare de căldură, căldura de fuziune. Aceasta este reprezentată prin ΔH_f și se măsoară în calorii pe moli ai unității care se repetă în lanț. Cum această schimbare în energie este rezultatul asocierii compacte a legăturilor dintre molecule din cristal față de cele dintr-un lichid, este clar că ΔH_f va fi mai mare întotdeauna cînd sînt posibile legături intermoleculare. De exemplu, materialele care prezintă legături de hidrogen vor prezenta călduri de fuziune ridicate. În plus, ΔH_f va depinde și de factori structurali ce influențează apropierea cu care se pot aglomera moleculele. În orice caz, schimbări în ΔH_f vor fi pozitive cînd se trece din fază lichidă în fază cristalină și vor favoriza formarea de cristale.

Cel de al doilea factor referitor la schimbarea energiei libere între faza lichidă și cristalină este entropia fuziunii pe mol al unității care se repetă în lanțul macromolecular, notată cu ΔS_f. O moleculă de polimer în polimerul topit are foarte puține restricții asupra poziției sale posibile și poate avea orice configurație posibilă, indiferent de orientarea lanțurilor din vecinătate. Această lipsă de ordine în lichid va duce la o entropie ridicată. Spre deosebire, într-un material cristalin, moleculele sînt restrînse în mai multe direcții. Nu numai că atomii din lanț sînt constrînși să ocupe poziții precise în rețeaua cristalină, dar ei trebuie să aibe o orientare proprie. În mod evident starea de ordine în cristal este mult mai ridicată decît în lichid, prin aceasta ducînd la o entropie mai scăzută în cristal. Devine evident că din moment ce un sistem caută starea cu entropia cea mai ridicată, entropia singură va favoriza starea de lichid.

Relația care arată variația energiei libere cînd un lichid trece într-un cristal este:

$$\Delta F_f = \Delta H_f - T\Delta S_f.$$

La punctul de topire T_m, cristalele și lichidul sînt la echilibru și astfel $\Delta F_f = 0$. Temperatura de topire este dată deci de relația:

$$T_m = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}.$$

Temperatura de topire a unui polimer cristalin va fi ridicată dacă căldura de fuziune este mare (ex. atracția ridicată intermoleculară) sau dacă entropia fuziunii este mică. Rezultă deci că variația entropiei, este o valoare foarte greu de a fi estimată a priori. Nu se cunosc relații între această cantitate și structura moleculară. S-a constatat că un lanț foarte flexibil prezintă o valoare mai ridicată pentru ΔS_f, pentru că poate lua mai multe configurații în fază lichidă decît în cazul unui lanț rigid.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul unui polimer omogen, o analiză statistică termodinamică, bazată pe un model cristalin, duce la relația

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} = \frac{R}{\Delta H_f}\left(\frac{1}{xW_a} + \frac{1}{x - \zeta + 1}\right)$$

unde W_a este greutatea fracțiunii materialului care este amorf la temperatura T. Punctul de topire de echilibru a polimerului pur la o lungime infinită a lanțului este $T_m = \Delta H_m/\Delta S_m$. Gradul de polimerizare este x și ζ este un parametru ce caracterizează mărimea cristalului. Ecuația de mai sus arată că chiar dacă un polimer este de o lungime uniformă, topirea are loc după un domeniu finit de temperatură. Rațiunea fizică pentru această comportare este energia liberă mai ridicată a cristalitetelor mici. Ecuația de mai sus arată, de asemenea, că intervalul de temperatură pentru fuziune scade odată cu creșterea greutății moleculare și analize ulterioare arată că ele se lărgesc cu lărgirea distribuției masei moleculare. Pe de altă parte, pe măsură ce W_a se apropie de unitate, derivata sa dW_a/dT nu dispare; în consecință ultimele urme de cristalinitate dispar la o temperatură bine definită, după cum se confirmă și de exeperiență. Punctul de topire în sisteme de acest gen are loc în momen-

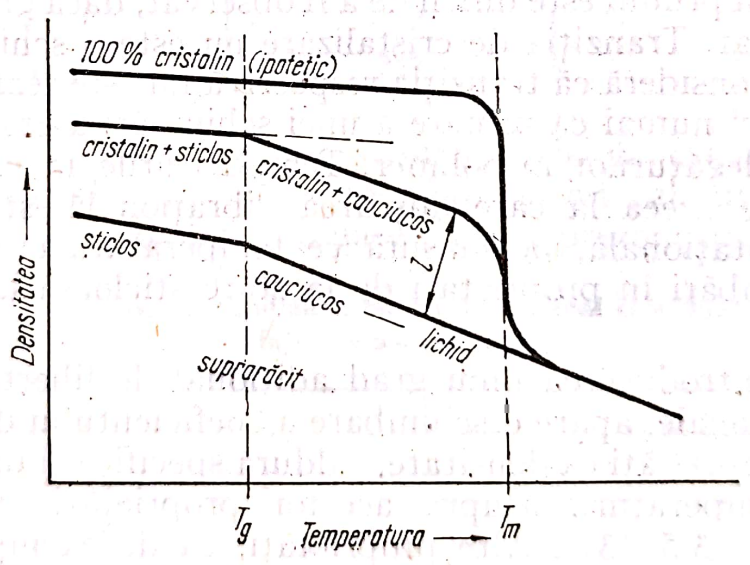


Fig. 3.5. Efectul temperaturii de cristalizare și a topirii cristalului asupra densității polimerului.

tul cînd variația energiei libere ΔG este zero, chiar dacă sistemul nu este la echilibru. Procesul este denumit — realizarea topirii cu entropie zero —. Punctul de topire este o măsură a gradului de imperfecțiune a unui sistem metastabil și depinde în mare măsură de efectul termic anterior al probei și în special de viteza de încălzire.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru sisteme diluate de polimeri, folosirea ecuației Flory-Huggins a energiei libere de amestec duce la ecuația [36]

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T^0} = \frac{R}{\Delta H_m} \frac{V_2}{V_1} (v_1 - x_1 v_1^2)$$

unde T_m și T^0 sînt punctele de topire ale amestecului de polimer — diluant și ale polimerului pur, V este volumul molar și v fracția volumului, iar x_1 este parametrul de interacțiune a polimerului în diluant. Se constată că scăderea punctului de topire depinde de fracțiunea volumului de diluant adăugată și de interacțiunea sa cu polimerul. Pentru solvenți buni din punct de vedere termodinamic, se observă uneori scăderi mari (40—50°C) în soluții diluate. Pentru că temperatura de topire este numai într-o mică măsură dependentă de greutatea moleculară, cristalizarea nu este o metodă eficientă de fracționare a masei moleculare.

3.3.4. PARAMETRII CARE INFLUENȚEAZĂ CRISTALIZAREA

Tranziția de cristalizare este un fenomen caracteristic polimerilor în stare amorfă. Polimerii care conțin atît regiuni cristaline cît și amorfe, prezintă fenomenele de tranziție de cristalizare, cît și de topire a cristalului, cu toate că primul este dificil de a fi observat, dacă gradul de cristalizare este ridicat. Tranziția de cristalizare nu este o schimbare de fază și unele păreri consideră că tranziția respectivă nu este realizată în sensul termodinamic, ci numai ca urmare a unei schimbări a gradului de libertate a mișcării legăturilor în polimer. Temperaturile la care fenomenul are loc, T_g este aceea la care mișcarea vibrațională este suplimentată prin mișcare rotațională, pe măsură ce temperatura crește, corespunzînd unor schimbări în proprietăți de la stare sticloasă la stare cauciucoasă.

Odată cu introducerea unui grad adițional de libertate ca urmare a mișcării rotaționale, apare o schimbare a coeficientului de temperatură a mai multor proprietăți ca densitate, căldură specifică și indice de refracție. Efectul temperaturii asupra acestor proprietăți este prezentat orientativ în fig. 3.5. [37]. Alte proprietăți, ca de exemplu, duritatea, modulul lui Young și viscozitatea, se schimbă foarte repede la o variație foarte mică a temperaturii în jurul lui T_g și prezintă creșteri sau scăderi în această regiune. Viscozitatea sub T_g este virtual infinită; la T_g este în domeniul 10^{13} P și de la T_g la $T_g + 100$°C poate fi aproximată de ecuația lui Williams [38].

$$\lg\left(\frac{\eta T}{\eta T_g}\right) = \frac{-17{,}44(T - T_g)}{51{,}6 + T - T_g}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ca și în cazul punctului de topire a cristalului, temperatura de tranziție cristalină a unui polimer devine independentă de masa moleculară peste o anumită valoare și din motive practice masa moleculară este un factor neînsemnat peste DP 100—200. Energia de coeziune influențează atît T_g cît și T_m, dar cel mai important factor ce afectează valoarea T_g este flexibilitatea lanțului. Introducerea de legături flexibile în structura polimerului sau prezența unor grupe substituite nepolare ce duc la creșterea mobilității prin despărțirea lanțurilor una de alta, au drept efect scăderea valorii T_g. Ultima funcție este, de asemenea, realizată prin adaos de plastifianți. Valorile T_m și T_g tind să se coreleze îndeaproape, dar relația dintre ele este departe de a fi directă, fapt ce se poate constata și din tabelul 3.2. Polimetacrilații sînt mai puțin flexibili decît acrilații

Tabelul 3.2. **Puncte de topire și temperaturi de tranziție cristalină**

Polimeri din	T_m, °C	T_g, °C
Etilenă	137	— 120
Izobutenă	128	— 70
Butadienă	148	— 90
Stiren	240	100
Clorură de vinil	212	87
Etilenteraftalat	267	69

datorită efectului de rigidizare a disubstituției la carbonul alfa. Acest lucru cum și efectul introducerii unor lanțuri laterale nepolare sînt ilustrate în tabelul 3.3. Lucrări detailate au fost prezentate de B u r r e l l

Tabelul 3.3. **Efectul rigidizării lanțului principal și a lanțurilor laterale asupra T_g**

Ester	T_g al poliacrilatului °C	T_g al polimetacrilatului °C
Metil	3	105
Etil	— 22	65
n-propil	— 44	35
n-butil	— 56	21

[39] în care se arată importanța valorii T_g în formulările de peliculogene, relația dintre această valoare și flexibilitate, duritate, eliminarea solventului, adeziune, rezistență la abraziune etc.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.5. EFECTUL COPOLIMERIZĂRII

Efectul copolimerizării asupra cristalizării și a punctului de topire nu este simplu. De la început trebuie arătat că este imposibil de a spune precis ce ipoteză trebuie luată în considerare cînd se descriu cristalitele. Dacă comonomerii sînt similari în structură, există posibilitatea ca ei să pătrundă în aceeași rețea cristalină. În acest caz, cristalul este numai parțial deranjat de copolimerizare. Pe de altă parte, dacă comonomerii sînt foarte deosebiți, cristalul nu va tolera nici cel puțin un număr redus de unități de monomeri. Un alt factor ce trebuie luat în considerare este distribuția exactă a comonomerilor de-a lungul lanțului.

Probabil că singura prezicere exactă ce poate fi făcută asupra efectului copolimerizării cu un monomer B, asupra punctului de topire a unui polimer compus predominant din monomerul A este că punctul de topire va fi mai scăzut decît în cazul produsului obținut numai din monomer A. O teorie aproximativă pentru acest lucru a fost dată de Flory [40] și anume,

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_{m0}} - \frac{R}{\Delta H_f} \ln x_A$$

unde T_{m0} este temperatura de topire a cristalului perfect.

În această relație se presupune că x_A, fracția molară a polimerului de bază, este întrepătrunsă întîmplător de-a lungul lanțului cu comonomer de fracția molară x_B. Dacă cinetica polimerizării împiedică copolimerizarea întîmplătoare, x_A trebuie înlocuit prin probabilitatea că o unitate A este urmată de o altă unitate A pe măsură ce lanțul crește. Deci, dacă x_A este aproape de unitate, atunci $\ln x_A$ este egal cu $\ln(1-x_B)$, care este aproximativ egal cu $-x_B$.

Date experimentale pentru copolimeri întîmplători se conformă ecuației de mai sus și s-a constatat că ΔH_f calculat din această relație nu are aceeași valoare cu aceea obținută prin alte metode și de obicei este mai mică decît se așteaptă. Acest lucru se poate explica ca urmare a inadecvenței teoriei emise sau a unor erori în măsurare, avînd în vedere că măsurarea lui T_m în cazul copolimerilor este dificilă. La acest lucru mai trebuie adăugat și faptul că relația de mai sus dă punctul de topire numai a cristalitelor mai stabile. Se constată că domeniul de topire a copolimerilor este foarte larg și este foarte dificil de a determina exact cînd dispare ultima fărîmă de cristalit. Chiar în cazul polietilenei de joasă densitate, care are un număr ridicat de ramificații scurte, se constată o creștere a domeniului de topire, în comparație cu datele referitoare

Scanned with OKEN Scanner

pentru polietilenă, după cum se poate constata în fig. 3.6. În acest caz, ramificațiile scurte ale lanțului trebuie considerate echivalente cu comonomeri.

Dacă doi monomeri a căror polimeri individuali formează materiale cristaline sînt copolimerizați, copolimerul va prezenta un fel de punct eutectic. Acest fenomen decurge din faptul că adaosul de comonomer la fiecare din cei doi monomeri va duce la scăderea punctului de topire.

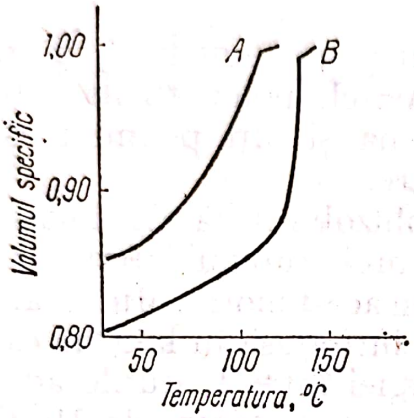


Fig. 3.6. Variația volumului specific cu temperatura pentru o polietilenă liniară (*B*) și polietilena de joasă densitate ușor ramificată (*A*).

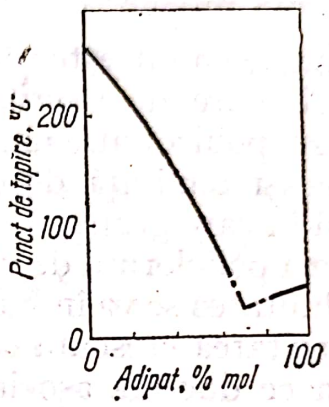


Fig. 3.7. Punctul de topire al copolimerilor polietilen adipat/polietilenteraftalat în funcție de procentul molar al adipatului.

Astfel, T_m ca și funcție de concentrația comonomerului va prezenta o valoare minimă la o concentrație intermediară. O experiență tipică este reprezentată în fig. 3.7.

3.3.6. EFECTUL ELONGAȚIEI ASUPRA CRISTALINITĂȚII

Este cunoscut faptul ca poliizobutilena nu cristalizează la temperatura camerei și este în general necristalină la toate temperaturile. Cu toate acestea sub influența întinderii cauciucul respectiv prezintă un grad înalt de cristalinitate constatat prin măsurări efectuate prin difracții realizate cu raze *X*. Explicația fenomenului este faptul că sub efectul întinderii lanțurile sînt plasate într-o stare mult mai ordonată decît în starea neîntinsă. În consecință, pierderea în entropie pe măsură ce lanțul trece din starea orientată amorfă în starea orientată cristalină va fi mult mai mică, decît în cazul în care regiunile amorfe n-ar fi fost orientate. Din moment ce T_m este egal cu $\Delta H_f/\Delta S_f$, cu o scădere a lui

Scanned with OKEN Scanner

ΔS_f datorită orientării, este clar că T_m va crește. F l o r y [42] a găsit că temperatura de topire depinde de raportul de întindere ε după relația:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m0}} = \frac{R}{\Delta H_f}\left[\left(\frac{6}{\pi n}\right)^{1/2} \cdot \varepsilon - \left(\frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{1}{\varepsilon}\right)/n\right]$$

În ecuația de mai jos n este numărul unităților de lanț dintre legăturile tridimensionale.

3.3.7. PARAMETRII MOLECULARI

Un polimer, cu cît este mai regulat și mai simetric, cu atît va avea tendință mai mare de a cristaliza. Astfel, polimetilena este puternic cristalină, iar poliizobutilena, polietilena și alți polimeri asemănători prezintă aceeași tendință de cristalizare.

În cazul în care grupa metil din poliizobutilenă este înlocuită cu clor pentru a forma policlorura de vinil, volumul grupului lateral este ceva mai mic și cristalinitatea se va îmbunătăți din acest motiv. Mult mai important este însă polaritatea crescută care este introdusă în lanț de către atomii de clor, ceea ce duce la asocierea energiei între lanțurile adiacente din cristal. Ca rezultat polimerul are un punct de topire de 210°C, cu circa 80°C peste cel al polietilenei.

Mult mai evident se prezintă fenomenul în cazul politetrafluoro-polietilenei, în care toți atomii de hidrogen din lanțul polimetilenei sînt înlocuiți cu atomi de fluor. Acest polimer are proprietățile polietilenei simetrice și în plus proprietățile de coeziune datorite legături C—F. Ca atare, punctul de topire al acestui polimer este de 327°C.

Ani de-a rîndul s-a crezut că polimeri ca polistirenul sau polimetilmetacrilatul nu vor putea cristaliza. Această convingere a fost rezultatul faptului că lanțurile acestor polimeri făceau parte din grupa polimerilor atactici. Într-un polimer atactic unitatea de monomer din lanț,

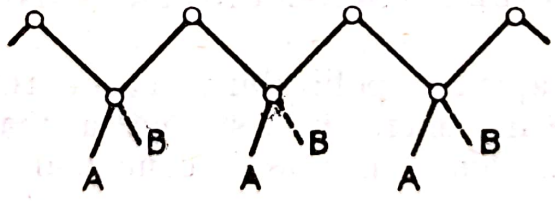


Fig. 3.8. Lanț polimeric folosit pentru a descrie formele atactice, izotactice și sindiotactice.

de exemplu stiren, se adaugă lanțului astfel încît grupa fenil se fixează neregulat în poziția A sau B după cum se arată în fig. 3.8. Ca rezultat, grupa fenil nu poate fi introdusă ușor într-o rețea cristalină. Folosind catalizatori, este astăzi posibil de a polimeriza așa-numitul polistiren

Scanned with OKEN Scanner

izotactic, în care grupa fenil apare întotdeauna în poziția *A*. Ca rezultat, lanțul este foarte regulat și grupele fenil pot fi introduse într-o rețea. Acest polimer cristalizează și formează un produs cu un punct de topire de circa 250°C.

O serie de polimeri au fost obținuți cu ajutorul unor catalizatori speciali în forma izotactică. Polimetilmetacrilatul a fost obținut atît în forma izotactică cît și sindiotactică, ceea ce este exact contrariul formei obișnuite. În timp ce forma atactică nu a fost niciodată obținută în stare cristalină, formele izotactică și sindiotactică sînt ambele puternic cristaline. Termenul de sindiotactic se referă la un lanț în care grupele laterale alternează într-un mod regulat între pozițiile *A* și *B*.

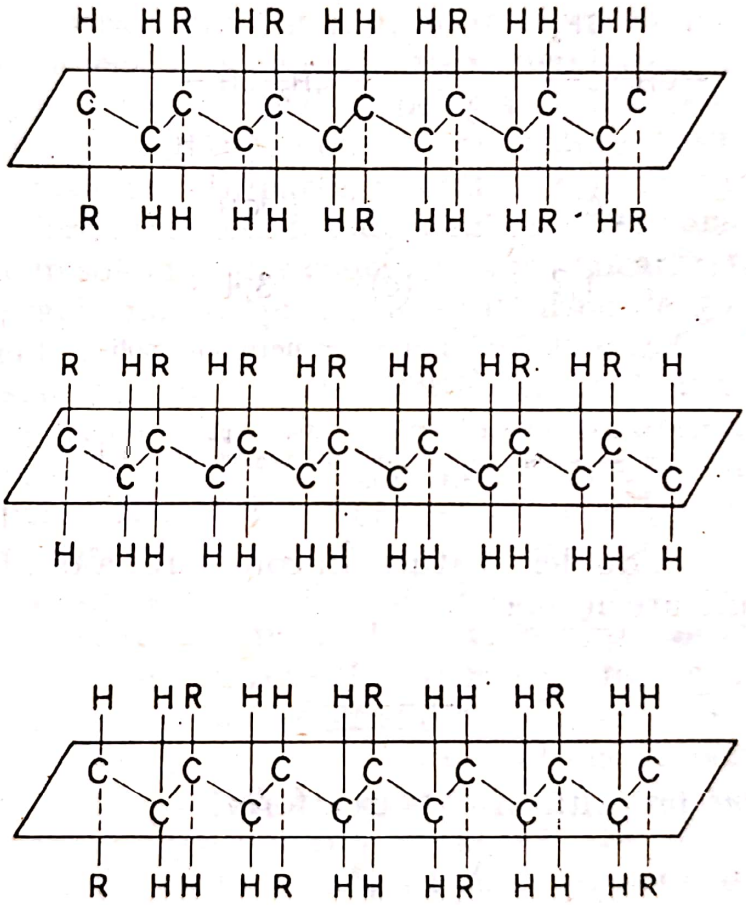
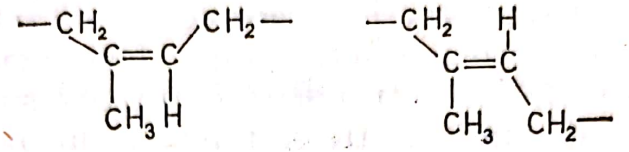


Fig. 3.9. Modele de configurație sindiotactice, izotactice și atactice (sus, la mijloc, jos) într-un polimer vinilic.

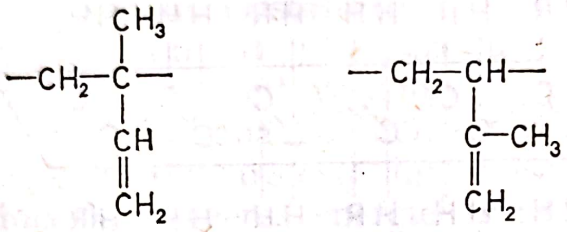
Cel mai important exemplu al efectului geometriei lanțului asupra cristalinității se constată în cazul cauciucului natural și al gutapercii. Cauciucul natural este un polimer *cis* al izoprenului, cum este arătat în

Scanned with OKEN Scanner

fig. 3.10, *a*. Acest material este cunoscut și cristalizează la temperatura camerei. Izomerul său geometric, *trans*-poliizoprenul, este cunoscut ca și gutaperca și este puternic cristalin la temperatura camerei. Structura sa este prezentată în fig. 3.10, *b*. Este de notat că singura diferență în structură dintre aceste două produse este modul în care lanțul poate



(a) *cis* (b) *trans*

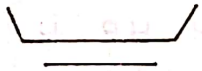


1,2 (c) 3,4

Fig. 3.10. Trei forme izomere ale poliizoprenului:

a — cauciuc natural; *cis* — 1,4 — poliizopren; *b* — gutaperca, *trans* — 1,4 — poliizopren; *c* — 1,2 și 3,4 — polizopren.

continua ca urmare a dublei legături. În configurația *cis*, lanțul în dreptul dublei legături are forma:



Configurația *trans* prezintă următoarea formă:

Această schimbare în configurația geometrică este suficientă pentru a produce o influență marcantă asupra cristalinității.

Pînă nu de mult poliizoprenul sintetizat era necristalin. Acest lucru se datorește neregularității structurale a unui polimer sintetic. Polimerizarea izoprenului poate fi realizată fie după metoda arătată în fig. 3.10, *a* și *b*, denumită „adiția 1,4", sau după metoda arătată în fig. 3.10, *c*,

Scanned with OKEN Scanner

denumită „adiția *1,2* și *3,4*". Un polimer conținînd un amestec al acestor forme variate nu va cristaliza repede. Pentru că poliizoprenul sintetic normal este un amestec al acestor forme, el este un produs necristalin. În prezent, cu ajutorul unor metode ce folosesc catalize speciale, poliizoprenul sintetic are aceeași configurație ca și cauciucul natural.

3.4. PROPRIETĂȚI INTRINSECI ALE POLIMERILOR

3.4.1. SOLUBILITATEA POLIMERILOR

Dacă se consideră un amestec al unui solvent A cu un polimer B, procesul de solvire constă în separarea moleculelor produsului B și distribuirea lor în soluție într-un mod asemănător cu cel al procesului de vaporizare. Un raționament simplu arată că solubilitatea și căldura de solvire sînt dependente de densitatea energiei de coeziune. Solubilitatea este totodată funcție și de topologia polimerilor. Astfel polimerii reticulați tridimensionali nu se dizolvă ci doar se gonflează în contactul îndelungat cu solventul. În parte, gradul acestei interacțiuni este determinat de extinderea reticulării. Cauciucul cu o reticulare redusă se gonflează puternic în solvenți, dar cauciucul dur, vulcanizat, sau de exemplu rășinile termorigide nu vor prezenta decît urme de gonflare în contact cu orice solvent.

Absența solubilității nu este determinată însă numai de reticularea tridimensională. Alte forme ale forțelor intermoleculare pot în aceeași măsură să împiedice solubilitatea. Un exemplu este prezența cristalinității. Mulți polimeri cristalini, în special cei nepolari nu se dizolvă decît în jurul temperaturii de topire cristalină. Datorită faptului că cristalinitatea scade în apropierea punctului de topire și cum chiar punctul de topire este redus datorită prezenței solventului, solubilitatea poate fi realizată la temperaturi chiar sub punctul de topire. Astfel polietilena lineară, cu un punct de topire cristalină $T_m = 135°C$, este solubilă în multe lichide la temperaturi peste 100°C, în timp ce politetrafluoretilena cu $T_m = 325°C$, este solubilă în cîțiva solvenți peste 300°C.

Polimerii cristalini cu polaritate mai ridicată, ca nylon 66 cu $T_m = 265°C$, se dizolvă la temperatura camerei în solvenți care formează legături de hidrogen.

Din toate sistemele, teoria solubilității bazată pe termodinamica soluțiilor de polimeri, a fost dezvoltată numai pentru polimerii lineari și în absența fazei cristaline. După această teorie natura chimică a polimerului este determinantă în solubilitate.

Solubilitatea are loc cînd energia liberă a amestecului

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (3.30)$$

Scanned with OKEN Scanner

este negativă. S-a crezut mult timp că entropia amestecului ΔS este întotdeauna pozitivă și din acest motiv semnul lui ΔG este determinat de mărimea căldurii de amestec ΔH. Pentru molecule nepolare și în absența legăturilor de hidrogen, ΔH este pozitiv și s-a considerat același cu cel derivat din amestecul moleculelor simple. În acest caz, căldura de amestec pe unitatea de volum este:

$$\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \tag{3.31}$$

unde v este fracția volumului și indicele 1 și respectiv 2 se referă la solvent și polimer. Cantitatea δ este densitatea energiei de coeziune, sau pentru molecule mici, energia de vaporizare pe unitatea de volum. Cantitatea δ este cunoscută sub numele de parametrul de solubilitate.

Valoarea parametrului de solubilitate permite calcularea densității energiei de coeziune, atît pentru polimer, cît și solvent. Cu o primă aproximație și în absența unor interacțiuni puternice ca de exemplu a legăturilor de hidrogen, se poate prevedea o solubilitate dacă $\delta_1 - \delta_2$ este mai mic de 1,7...2,0. Cercetări efectuate de Burrel [43], în special în domeniul lacurilor și al vopselelor au determinat valorile lui δ_1 și δ_2, redate în tabelul 3.4. Pentru polimeri, valorile reprezintă pătratul densi-

Tabelul 3.4. **Valori ale parametrului de solubilitate**

Solvent	δ_1 $(cal/cm^3)^{1/2}$	Polimer	$\delta_2 (cal/cm^3)^{1/2}$
n-hexan ...	7,24	Polietilenă	7,9
Tetraclorură de carbon	8,58	Polistiren	8,6
Benzen	9,15	Policlorură de vinil	9,5
Cloroform	9,24	Polietilenteraftalat	10,7
Acetonă	9,71	Nylon 66	13,6
Metanol	14,15	Poliacrilonitril	15,4

tăților energiei de coeziune. Cel mai simplu mijloc de a determina pe δ_2 pentru un polimer cu o structură cunoscută este prin folosirea constantelor E ale atracției molare, după relația:

$$\delta_2 = \frac{d \sum E}{M}, \tag{3.32}$$

unde valorile lui E sînt obținute din configurația unității care se repetă în lanțul polimeric, cu o masă moleculară M și densitatea d (tabelul 3.5).

Parametrul de solubilitate este folositor numai în absența interacțiunilor puternice dintre polimer și solvent și există o serie de modificări

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.5. **Constante molare de atracție** E [(cal. cm^3)$^{1/2}$ mol]

Grupa	E	Grupa	E
$-CH_3$	148	NH_2	226,5
$-CH_2-$	131,5	$-NH-$	180
$>CH-$	86	$-N-$	61
$>C<$	32	$C\equiv N$	354,5
$CH_2=$	126,5	NCO	358,5
$-CH=$	121,5	$-S-$	209,5
$>C=$	84,5	Cl_2	342,5
$-CH=$aromatic	117	Cl primar	205
$-C=$aromatic	98	Cl secundar	208
$-O-$eter, acetal	115	Cl aromatic	161
$-O-$epoxi	176	F	41
$-COO-$	326,5	Conjugare	23
$>C=O$	263	*cis*	−7
$-CHO$	293	*trans*	−13,5
$(CO_2)O$	567	inel de șase	−23,5
$-OH\xrightarrow{\delta}$	226	*orto*	9,5
OH aromatic	171	*meta*	6,5
$-H$ dimer acidic	−50,5	*para*	40

în aceste cazuri. Legătura de hidrogen este folosită deseori ca un parametru secundar suplimentar față de δ și este cuprinsă în lucrări ale lui Hoy [44], iar ca al treilea factor se poate folosi constanta dielectrică.

Este cunoscut faptul că atît ΔH cît și ΔS pot avea valori negative în anumite condiții. Deși acest lucru anulează condițiile pentru care teoria parametrului de solubilitate este valabilă, această concepție este totuși extrem de folositoare și nu trebuie abandonată, chiar în aceste cazuri neobișnuite.

Spre deosebire de considerațiile făcute mai înainte cu privire la termodinamica dizolvării polimerilor, viteza dizolvării depinde de viteza difuziei reciproce a polimerului și a solventului. Solvenți care realizează o solubilitate rapidă sînt de obicei molecule mici, compacte, dar acești solvenți buni din punct de vedere cinetic nu trebui să fie în același timp buni și din punct de vedere termodinamic. Amestecuri de lichide bune cinetic și termodinamic sînt, de obicei, solvenți foarte puternici și rapizi ai polimerilor.

3.4.2. TERMODINAMICA SOLUȚIILOR DE POLIMERI

Comportamentul polimerilor față de solvenți este caracteristic și diferit față de produsele cu masă moleculară redusă. Mărimea și configurația moleculelor polimerului dizolvat necesită o tratare teoretică specială pentru a explica proprietățile soluției. În același timp, după cum

Scanned with OKEN Scanner

am văzut, este posibil să se obțină informații asupra mărimii și configurației moleculelor polimerului din studierea proprietăților soluțiilor respective.

Dacă se consideră un sistem cu două faze în echilibru una față de cealaltă, una sau ambele fiind soluții ale unui polimer, proprietățile termodinamice depind în mare măsură de fluctuațiile în concentrație ale diferitelor zone ale soluției. Pentru fiecare din aceste proprietăți termodinamica furnizează ecuații riguroase, legînd cantități măsurabile experimental cu proprietatea solventului sau a dizolvatului, cunoscute ca „activitate" și reprezentată prin a_1 și a_2 [45]. Astfel presiunea de vapori la echilibru a unui solvent față de o soluție egalează presiunea de vapori a unui solvent lichid înmulțită cu activitatea solventului:

$$p_1 = p_1^0 a_1. \tag{3.33}$$

Presiunea osmotică π_0 este legată similar de activitatea solventului:

$$\pi_0 = -\frac{RT}{\bar{v}_1} \ln a_1 \tag{3.34}$$

unde R, T și $\bar{v}_1$ sînt constanta gazelor, temperatura absolută și presiunea parțială molară a solventului.

Ecuația corespunzătoare de difuzie a luminii este

$$\frac{H \cdot c}{\tau} = -\frac{1}{\bar{v}_1}\left(\frac{\delta \lg a_1}{\delta c}\right). \tag{3.35}$$

unde c este concentrația în grame pe mililitru, τ este turbiditatea pentru lumină difuză ce traversează mediul, și H este o constantă ce depinde de lungimea de undă a luminii, de indicele de refracție a solventului și de schimbarea indicelui de refracție odată cu concentrația.

Activitățile componenților soluției depind de concentrațiile respective și de anumite proprietăți ale componenților puri. Scopul termodinamicii este de a afla natura acestei dependențe și a o exprima cantitativ. Pentru simplificare se consideră numai activitatea a_1 a solventului, aceasta putînd fi definită prin diferența dintre $\bar{F}_1$, energia liberă molară a solventului în soluție și F_1^0 energia liberă molară a solventului pur, cu ajutorul ecuației:

$$\Delta \bar{F}_1 = \bar{F}_1 - F_1^0 = RT \ln a_1. \tag{3.36}$$

Această diferență de energie liberă este la rîndul ei legată de conținutul de căldură molar și entropie după ecuația:

$$\bar{F}_1 - F_1^0 = (\bar{H}_1 - H_1^0) - T(\bar{S}_1 - S_1^0) \tag{3.37}$$

sau

$$\Delta \bar{F}_1 = \Delta \bar{H}_1 - T\Delta \bar{S}_1 \tag{3.38}$$

Scanned with OKEN Scanner

Căldura parțială molară de amestec ΔH_1 poate fi reprezentată ca suma produsului dintre RT și termenii la putere a fracțiunii volumetrice a solvitului v_2, fiecare cu un coeficient caracteristic combinației solvent — solvit. Printr-un argument termodinamic general se poate demonstra că puterea cea mai redusă a lui v_2 este pătratul. Deci putem scrie,

$$\Delta \bar{H}_1 = RT\mu_n v_2^2 \tag{3.39}$$

unde

$$\mu_n = \mu_n^0 + \mu_n' v_2 + \mu_n'' v_2^2 + \ldots \tag{3.40}$$

Legea empirică a lui Raoult poate fi scrisă sub forma

$$a_1 = x_1 \tag{3.41}$$

unde x_1 este fracția molară a solventului în soluție. Dacă căldura de amestec este zero, pentru o soluție ce respectă legea lui Raoult:

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \ln x_1 \tag{3.42}$$

Soluțiile polimerilor de obicei prezintă devieri mari de la legea lui Raoult, mult mai mari decît se pot calcula prin schimbările în conținutul de căldură. S-a demonstrat că aceste deviații rezultă în principal din schimbări de entropie ce diferă mult de cele indicate de ecuația de mai sus.

În practică foarte puține amestecuri de lichide, respectă legea lui Raoult. Se deosebesc trei tipuri de deviații;

— soluții „atermice" în care $\Delta H = 0$;

— soluții „regulate", în care ΔS are o valoare ideală dar ΔH este finit;

— soluții „neregulate", în care atît ΔH cît și ΔS deviază de la valorile ideale.

S-a constatat că în sisteme de molecule cu dimensiuni similare, ΔS este aproape ideal cînd $\Delta H = 0$. Din acest motiv soluțiile atermice sînt aproape ideale. În multe amestecuri s-a constatat că ΔH are totuși o valoare finită. Asemenea cazuri apar atunci cînd cîmpul forțelor intermoleculare în jurul celor două tipuri de molecule este diferit.

3.4.3. COMPATIBILITATEA POLIMERILOR

Ca o regulă generală compatibilitatea polimerilor este redusă și separarea fazelor în soluții este frecventă, în special în cazul polimerilor cu masă moleculară ridicată. Datorită solubilității scăzute, polimerii cristalini găsesc puține aplicații în soluțiile pentru acoperiri. Ca și solubilitatea, compatibilitatea este tratată teoretic prin luarea în considerare a energiei libere de amestec a sistemului.

Scanned with OKEN Scanner

S-a constatat că previziuni ale solubilității polimerului pot fi făcute pentru sisteme nepolare prin combinarea termenului de entropie neideală a lui Flory-Huggins cu termenul de căldură Hildebrand, rezultînd o expresie a energiei libere molare parțiale. Această ecuație a fost generalizată de Scott [46] pentru un amestec de n componenți:

$$\Delta G_i = V_i(\delta_i - \delta_{\varnothing}^2)^2 + RT\left[\ln \varnothing_i + 1 - V_i \sum \frac{\varnothing_i}{V_i}\right] \tag{3.43}$$

unde

$$\delta_{\varnothing} = \sum_i \varnothing_i \delta_i. \tag{3.44}$$

Din moment ce incompatibilitatea dintre polimeri este mai mult regulă decît excepție, Scott sugerează că se pot introduce de obicei limite stricte în funcție de distribuția $f(V_i, \varnothing_i)$, speciile fiind definite numai prin volumele lor molare și prin parametrii de solubilitate. După Scott stabilitatea unei singure faze va avea loc cînd

$$\frac{M_W}{\rho} \sum_k X_k(\delta_k - \bar{\delta})^2 \geqslant \frac{RT}{2} \tag{3.45}$$

unde ρ = densitatea, $X_k = \varnothing_k$ cînd toate speciile au aceeași funcție de distribuție și $\delta = \delta\varnothing$ cînd funcția de distribuție este simetrică față de media valorii lui δ. Acest lucru restrînge limitele valorilor lui δ față de compatibilitate și, de asemenea, exprimă scăderea compatibilității cu creșterea masei moleculare.

3.4.4. VISCOZITATEA SOLUȚIILOR DILUATE

Studiul soluțiilor diluate se bazează în mare măsură pe măsurători viscozimetrice. Cele mai importante dintre acestea sînt viscozitatea specifică η_{sp} și vîscozitatea intrinsecă $[\eta]$. Ele sînt definite după cum urmează:

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)\,\eta_0 \tag{3.46}$$

unde η_0 este viscozitatea solventului și η, viscozitatea soluției.

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/C) \tag{3.47}$$

unde C este concentrația soluției. η_{sp} este astfel o valoare fără dimensiuni, în timp ce $[\eta]$ are dimensiunile concentrației reciproce (volum/masă). η_{sp} exprimă contribuția la viscozitatea soluției a moleculelor solvite în unități de viscozitate a solventului. $[\eta]$ este funcție de volumul mole-

Scanned with OKEN Scanner

culelor solvitului, lucru fundamental pentru înțelegerea relației dintre $[\eta]$ și masa moleculară.

Dacă se ia în considerare o macromoleculă lineară formată din x segmenți, fiecare avînd o lungime l, lungimea totală este deci $x \cdot l$ și se poate demonstra prin metode statistice că pătratul drumului mediu de la un capăt la altul al distanței (măsurat direct) este dat de relația:

$$\sqrt{\overline{r^2}} = l\sqrt{x} \tag{3.48}$$

Presupunînd că bobina este încolăcită în jurul centrului de rotație a pătratului drumului mediu radial $\sqrt{\overline{s^2}}$, se poate arăta

$$\sqrt{\overline{s^2}} = \frac{1}{6}\sqrt{\overline{r^2}}. \tag{3.49}$$

Se constată deci că pătratul drumului mediu radial de rotire este funcția directă de x, gradul de polimerizare, și dacă ghemul de polimer poate fi tratat teoretic ca și sferele rigide ale lui Einstein, x sau greutatea moleculară poate fi raportată la greutatea specifică [47]. Relația care exprimă în modul cel mai general legătura dintre viscozitățile intrinseci și masele moleculare ale polimerilor

$$[\eta] = KM^{\alpha} \tag{3.50}$$

conține două constante pe K și α, caracteristice pentru fiecare pereche de polimer — solvent, iar M reprezintă masa moleculară medie, de obicei ca valoare nu departe de masa medie. Adevărata natură a acestei medii este

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = KM^{\alpha} \tag{3.51}$$

Astfel, dacă se atinge diluția infinită

$$\eta_{sp} = KM^{\alpha}C. \tag{3.52}$$

Valorile lui K și α au fost determinate și publicate pentru multe sisteme de polimer-solvent și prezentate de către Kurta [48].

3.4.5. DIFUZIA ȘI VISCOZITATEA

Metodele folosite în cazul moleculelor mici în ceea ce privește difuzia, pot fi aplicate cu ușurință și pentru moleculele polimerilor [49]. Desigur, nu se poate spune că molecula unui polimer se mișcă ca și o unitate singulară de monomer, în schimb o porțiune mică din lanț își are mișcarea ei proprie.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se consideră un lanț polimeric orientat liber, conținînd N segmenți, fiecare avînd o lungime a și dacă o secțiune mică din segmentul orientat liber sare la o nouă poziție și dacă distanța sa de mișcare este d', centrul masei segmentului va fi mișcat cu distanța d. Din definiția centrului masei, d va fi mai mic decît d' cu raportul dintre masa secțiunii mai mici față de masa segmentului orientat liber. Ca atare, centrul masei segmentului orientat liber poate fi considerat că a fost supus unei mișcări de salt de $\varnothing$ ori pe secundă, fiecare salt fiind de o lungime d. Deci, dacă un segment orientat liber face un salt de o distanță d, centrul de masă al moleculei se va mișca cu distanța d/N în aceeași direcție.

Pentru că există N segmenți în moleculă și fiecare din ei face salturi de $\varnothing$ ori pe secundă, centrul masei moleculei va face $N\varnothing$ salturi pe secundă. Distanța de salt a centrului masei este de d/N. Ca atare centrul masei unei molecule a unui polimer face $N\varnothing t$ salturi în timpul t, fiecare salt de lungime d/N și ecuația mișcării centrului masei va fi

$$3\langle x^2\rangle = (N\varnothing t)\,(d/N)^2. \tag{3.53}$$

Înlocuind ecuația de mai sus în ecuația constantei de difuzie D

$$D = \langle x^2\rangle /2t \tag{3.54}$$

în care $\langle x^2\rangle$ este pătratul valorii medii a x deplasări ale unei particule ce au loc în timpul t, rezultă

$$D = \varnothing d^2/6N \tag{3.55}$$

constanta de difuzie pentru întreaga moleculă.

Ecuația de mai sus este valabilă dacă molecula nu este constrînsă să se miște într-o anumită direcție de către o forță exterioară.

Aceste considerente presupun că molecula este liberă de a se mișca, fără a tîrî după ea alte molecule. Această presupunere nu poate fi însă corectă dacă molecula este foarte lungă și este încastrată într-un conglomerat de alte molecule. În acest caz, moleculele vor fi în mod normal încolăcite una cu alta. Această încolăcire poate avea o influență importantă asupra mișcării moleculelor pe de o parte, iar pe de altă parte și asupra locului centrului de masă. Astfel, dacă două lanțuri, fiecare avînd o lungime N, sînt puternic încolăcite (fig. (3.11) centrul lor combinat de masă se va mișca întîmplător. Desigur că lanțurile vor acționa ca și un lanț cu o lungime de $2N$. Ca atare, ecuația (3.55) se aplică și la lanțuri macromoleculare încolăcite, cu condiția înlocuirii lui N cu N', de o valoare mai mare, ce va corecta acțiunea de tîrîre a lanțurilor încolăcite.

Pornind de la ecuația de bază a difuziei, aceasta se poate obține, folosind în cazul macromoleculelor, constanta de fricțiune:

$$D = KT/\,(\text{constanta moleculară de fricțiune}) \tag{3.56}$$

Scanned with OKEN Scanner

Constanta moleculară de fricțiune este definită ca forța necesară pentru a trece moleculele nedeformate prin mediu cu o unitate de viteză. Această cantitate definește propriu-zis efectele încolăcirii.

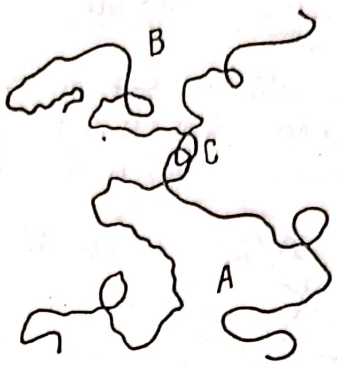


Fig. 3.11. Două molecule încolăcite.

Se consideră în primul rînd cazul macromoleculelor neîncolăcite cu alte lanțuri și se presupune că forța f_0 este necesară pentru a trage un segment nedeformat și orientat liber prin mediul înconjurător. Pentru a trage întreaga moleculă prin același mediu cu o unitate de viteză este necesară o forță Nf_0. Astfel constanta de fricțiune moleculară pentru o moleculă neîncolăcită este Nf_0, unde f_0 este factorul de fricțiune al segmentului. Înlocuind această valoare în ecuația (3.56), rezultă:

$$D = KT/f_0N \tag{3.57}$$

Dacă se compară ecuațiile (3.55) cu (3.57), se constată că $\varnothing d^2/G$ trebuie să fie egal cu KT/f_0. Scoțînd pe f_0, rezultă următoarea expresie pentru factorul de fricțiune al segmentului

$$f_0 = 6KT/\varnothing d^2 \tag{3.58}$$

Din moment ce cantitatea N care conține efectul încolăcirii se simplifică, apare că ecuația (3.58) este adevărată, indiferent dacă avem sau nu prezente elemente de încolăcire.

Se presupune că există fenomenul de încolăcire a moleculelor polimerului și că aceste molecule sînt identice, iar încolăcirile au loc la intervale uniforme. Se notează masa moleculară între punctele de încolăcire cu M_e și ca atare această masă moleculară va conține N_e segmente orientate liber.

Dacă o moleculă oarecare este trasă cu o unitate de viteză, segmentele sale necesită o forță Nf_0 pentru a le mișca în mediul respectiv. În plus, apare efectul de împiedicare a mișcării datorită moleculelor încolăcite. Dar pentru că aceste molecule nu sînt legate direct de molecula trasă,

Scanned with OKEN Scanner

ele vor aluneca pe măsura mișcării moleculei primare. Astfel, față de mișcarea moleculei primare care are loc cu o unitate de viteză, ele se vor mișca cu o viteză ce este o fracție S din viteza respectivă. Această cantitate S este denumită „factor de alunecare". Are o valoare de unu pentru molecule reticulate tridimensional și zero pentru molecule care nu sînt de loc trase prin mediu.

În cazul moleculelor încolăcite s-a constatat că este necesară o forță superioară pentru tragerea lor cu o unitate de viteză prin mediul înconjurător față de Nf_0 necesară unei molecule primare și anume [50]:

$$N^*f_0 = Nf_0 \quad \text{pentru } M < 2M_e \tag{3.59}$$

iar

$$N^*f_0 = Nf_0 \frac{\rho N_0}{48} \cdot \left(\frac{M}{M_e}\right)^2 \cdot M^{1/2} \cdot \left(\frac{R^2}{M}\right)^{3/2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} s^n (2n-1)^{3/2} \tag{3.60}$$

$$\text{pentru } M > 2M_e$$

unde ρ este densitatea polimerului, R^2 — pătratul lungimii de la un capăt la altul al moleculei iar N_0 numărul lui Avogadro.

Ecuațiile (3.59) și (3.60) arată că N^*f_0 trebuie să fie proporțional cu masa moleculară M, cu condiția că $M < 2M_e$. Pentru mase moleculare mai mari de $2M_e$, N^*f_0 trebuie să fie proporțional cu $M^{3,5}$

Pornind de la ecuația de bază (3.57) a constantei de difuzie și factorul de fricțiune molecular, se obține

$$D = KT/N^*f_0 \tag{3.61}$$

Cantitatea N^*f_0 se obține din ecuația (3.60) pentru $M > 2M_e$ și din ecuația (3.59) pentru $M < 2M_e$. Dacă se compară ecuația (3.61) cu ecuația (3.55), și totodată se egalează N^* cu N se obține o ecuație pentru f_0, care este identică cu aceea obținută în ecuația (3.58):

$$f_0 = 6KT/\varnothing\ d^2 \tag{3.62}$$

Această ecuație dovedește prin două metode procesul de mișcare molecular. Una din ele consideră că segmenți liber orientați se freacă față de vecini cu un factor de fricțiune f_0, în timp ce a doua metodă consideră segmentul că face salturi din loc în loc cu o frecvență $\varnothing$. Cele două concepții sînt în esență echivalente pentru majoritatea cazurilor, iar ecuația (3.58) realizează legătura dintre ele.

Dacă se consideră o moleculă de polimer prezentată în fig. 3.12, ca urmare a unei forțe de forfecare, materialul în care molecula este îmbibată se va mișca înspre centrul masei moleculei. Pentru că o singură

Scanned with OKEN Scanner

moleculă nu va deforma serios liniile de curgere într-o soluție concentrată de polimer, viteza relativă a materialului prin molecula de polimer va fi după cum este indicat în fig. 3.12. Astfel, după cum lichidul va curge prin moleculă, el va cauza o rotire în sensul acelor unui ceasornic.

Chiar dacă lichidul curge înspre A și B, el va tinde să rotească molecula, cu toate că lichidul staționar în D și C va tinde să se opună

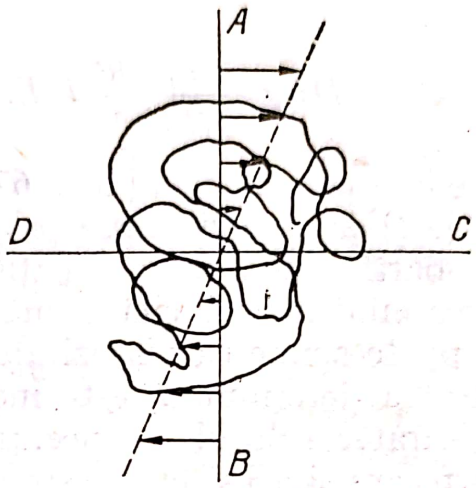


Fig. 3.12. Acțiunea de forfecare a unui lichid asupra macromoleculei reprezentată prin săgeți, cu efect de rotire.

la orice mișcare a moleculei. Astfel, molecula se va mișca mai încet decît lichidul în A și B, și mișcîndu-se mult mai repede decît lichidul în C și D. Consecința acțiunii de frecare între polimer și lichidul înconjurător va duce la pierderi de energie de fricțiune. Raportul de pierdere de energie pentru molecule de acest tip, exprimat în gradient de forfecare $\dot{\gamma}$ este

$$\dot{W} = \frac{\dot{\gamma}^2}{36} (Nf_0) R^2 \qquad (3.63)$$

Înmulțind ecuația (3.63) cu numărul de molecule pe unitatea de volum $N_0(p/M)$, se obține raportul pierderii de energie pe unitatea de volum. Această valoare poate fi apoi substituită în ecuația

$$\eta = (\text{pierdere de energie în secunde pe unitatea de volum})/\dot{\gamma}^2 \qquad ((3.64)$$

pentru a obține expresia viscozității la forfecare:

$$\eta = (\rho N_0/36) \cdot (R^2/M)\, Nf_0). \qquad (3.65)$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul în care moleculele sînt încolăcite, pierderea de energie pe moleculă va fi mult mai mare decît cea arătată în ecuația (3.64). Înlocuind pe Nf_0 cu N^*f_0, vom avea

$$\eta = (\rho N_0/36)\,(R^2/M)\,N^*f_0 \tag{3.66}$$

unde N^*f_0 este dat de ecuațiile. (3.59) și (3.60).

Dacă se combină ecuațiile (3.66) cu (3.61), înmulțind pe D cu η, se obține:

$$D\eta = \frac{\rho N_0}{36} \cdot \frac{R^2}{M} KT. \tag{3.67}$$

Din punct de vedere practic ecuația (3.67) are o valoare deosebită pentru că leagă difuzia D cu vîscozitatea η prin cantitatea R^2/M. Pentru că η și R^2/M se măsoară relativ ușor, ecuația poate fi folosită pentru a determina cantitatea mult mai dificilă de măsurat, și anume difuzia D.

În concluzie se poate spune că viscozitatea polimerilor este newtoniană, adică viscozitatea determinată este independentă de gradientul de forfecare γ. Viscozitatea soluțiilor concentrate de polimeri scade la viteze ridicate de forfecare și acest efect este cu atît mai evident cu cît masa moleculară este mai mare. La viteze reduse de forfecare, viscozitatea este constantă.

Scanned with OKEN Scanner

4

METODE DE POLIMERIZARE

Teoretic, monomerii sînt substanțe capabile să polimerizeze în fază gazoasă, lichidă sau solidă. Din punct de vedere practic însă nu se cunosc polimeri care să rămînă stabili la condițiile necesare menținerii polimerului în stare gazoasă. La cealaltă extremă, adică în cazul polimerizării în faza solidă, vitezele de difuzie sînt așa de reduse încît viteza de polimerizare este foarte redusă și este ca atare inacceptabilă industrial. Practic toate polimerizările produselor industriale se realizează în faza lichidă.

Polimerizările în fază lichidă se clasifică după cum urmează:

— omogene inițial în masă, în soluție;
— eterogene inițial (în emulsie, în suspensie).

4.1. POLIMERIZAREA ÎN SISTEME OMOGENE

În toate procesele clasificate ca omogene, există numai o singură fază prezentă la începerea reacției.

4.1.1. POLIMERIZAREA ÎN MASĂ

Polimerizarea în masă este cunoscută și sub denumirea de polimerizare în bloc, în volum sau polimerizare în forme. În acest tip de polimerizare există o singură fază. nefiind prezent nici un solvent sau mediu de dispersie. De obicei, monomerul nereacționat acționează ca solvent pentru polimer. Metoda cea mai simplă de realizare a polimerizării este prin introducerea monomerului și inițiatorului într-un reactor și apoi agitarea la temperatura adecvată pentru a se obține polimerul cu

Scanned with OKEN Scanner

proprietățile dorite. Acest procedeu relativ simplu în aparență prezintă însă dificultăți considerabile în practică și anume dificultăți legate de transferul căldurii. Soluțiile concentrate de polimer sînt extrem de vîscoase astfel că în cazul în care polimerul este solubil în monomer, amestecul de reacție devine din ce în ce mai vîscos pe măsura realizării reacției de polimerizare și transferul de căldură devine tot mai dificil, iar controlul temperaturii este practic imposibil. În cazul în care polimerul este insolubil în monomer, se formează un sirop vîscos care prezintă aceleași dificultăți de transfer de căldură și de manipulare.

În sistemele de polimerizare omogenă viscozitatea masei crește pînă are loc solidificarea. Ca urmare, agitarea masei pentru a ușura eliminarea căldurii, devine în timp foarte grea și la un moment practic imposibilă. Datorită acestor dificultăți polimerizarea nu este uniformă în întreaga masă, distribuția masei moleculare fiind mult prea largă. În plus, gazele dizolvate în monomer produc băsici și pungi în masa solidificată, ce rebutează articolul dorit. Din acest motiv, polimerizarea în masă se întrebuințează numai pentru turnări de piese mici, respectiv unde cel puțin una din dimensiuni este mică. Pentru obiecte mai mari, polimerizarea în masă este realizată în două faze, faza inițială realizîndu-se în volum mare, cu o agitare puternică și cu eliminarea căldurii de reacție, pînă cînd masa are încă o viscozitate redusă, iar faza finală prin turnarea produsului prepolimerizat în forme mai mici, unde se poate realiza controlul temperaturii.

Polimerizarea în masă este mai convenabilă în reacții de condensare, față de reacțiile prin radicali liberi, primele nefiind atît de exoterme.

4.1.2. POLIMERIZAREA ÎN SOLUȚIE

În acest tip de reacție polimerul este dizolvat într-un lichid inert, ca de exemplu o hidrocarbură saturată. Efectul solventului este identic cu al unui diluant, și anume, reduce concentrația monomerului. Ca atare, se reduce viteza de polimerizare proporțional cu scăderea concentrației monomerului și proporțional va scădea și masa moleculară. În unele cazuri, la polimerizări de adiție, s-a constatat că viteza de reacție a scăzut proporțional cu raportul de diluție, dar masa moleculară într-un raport cu mult mai mare. Explicația fenomenului poate fi atacul solventului de către radicalii în formare și ca atare oprirea creșterii masei moleculare. Un alt dezavantaj al polimerizării în solvent este greutatea eliminării finale a solventului.

În general, polimerizările în soluție nu sînt aplicate pe larg în polimerizări radicalice, cu excepție cînd polimerul este dorit în soluție, ca de exemplu pentru a fi folosit în domeniul peliculogenelor sau al adezivilor.

Scanned with OKEN Scanner

4.2. POLIMERIZAREA ÎN SISTEME ETEROGENE

Sistemele eterogene cuprind metodele de polimerizare în emulsie și în suspensie. Deși între cele două metode există deosebiri, ambele procese cuprind sisteme în două faze, și anume faza dispersă în mediul de dispersie. Se mai adaugă la ambele sisteme reactanți pentru a obține diverse avantaje. Deci în sistemele eterogene monomerul este dispersat într-un lichid inert, care acționează ca un mediu de suspensie pentru reactanți.

Într-o privință, atît procesele în emulsie cît și în suspensie sînt extinderi ale metodei de polimerizare în solvent, dar cu un mecanism diferit. Cînd reactanții sînt divizați astfel că fiecare moleculă este separată, se spune că reactanții sînt în soluție și avem numai o singură fază. Cînd mărimea medie a particulelor fazei dispersate devine mai mare, se obține un sistem în două faze. În funcție de o clasificare mai mult arbitrară, aceste sisteme în două faze sînt cunoscute ca emulsii sau suspensii. Sistemele în care mărimea particulelor dispersate este de la 1 milimicron la 1 micron (10^{-4} cm) sînt denumite emulsii și cele care sînt mai mari decît 1 micron, suspensii. Emulsiile stabile se pot obține ușor. ușurința obținerii fiind cu cît dimensiunea particulelor este mai mică.

Suspensiile fiind formate din particule cu o masă mai mare, ușurința obținerii fiind, de asemenea, funcție de mărimea particulelor, stabilitatea scade cu creșterea dimensiunii. În general monomerii sînt practic insolubili în mediul de dispersie și sistemele sînt similare cu toate sistemele de dispersie, exceptînd faptul că reacția de polimerizare are loc într-unul sau altul sau în ambele faze.

4.2.1. POLIMERIZAREA ÎN SUSPENSIE

În sistemul de polimerizare în suspensie, monomerul este polimerizat în picături sau perle de 0,1—1 mm ca diametru, suspendat în apă într-un reactor convențional. Datorită faptului că picăturile au o suprafață foarte mare raportată la volum, transferul de căldură de la picătură la apă este foarte bun, iar căldura poate fi eliminată din apă prin serpentine de răcire sau mantale de răcire ale reactorului. Pentru a preveni împreunarea picăturilor, se folosește un agent de suspensie, de obicei un polimer solubil în apă ca de exemplu alcoolul polivinilic sau un produs anorganic insolubil în apă și foarte fin divizat (caolină, fosfat tricalcic, hidroxid de aluminiu). Se folosește un inițiator solubil în monomer și polimerizarea în suspensie consistă într-un număr mare de micropolimerizări în bloc. Caracteristicile cinetice sînt aceleași ca și în cazul polimerizării în bloc.

Scanned with OKEN Scanner

Polimerizarea în suspensie are unele dezavantaje, dintre care cele mai importante sînt:

— necesitatea de a folosi agenții de suspensie poate cauza contaminarea polimerului, cu efect negativ asupra clarității sau a culorii;

— produsul trebuie filtrat și uscat înainte de a fi livrat și acest lucru necesită costuri suplimentare;

— nu s-a găsit pînă în prezent un sistem de polimerizare continuă în suspensie, astfel că este necesară aplicarea procedeului discontinuu. Deși are aceste dezavantaje, polimerizarea în suspensie este foarte des aplicată în tehnica polimerizării.

4.2.2. POLIMERIZAREA ÎN EMULSIE

Polimerizarea în emulsie este asemănătoare cu polimerizarea în suspensie, dar mecanismul este diferit. Ea constă din polimerizarea monomerului dispersat în apă în prezența unui agent activ de suprafață, de obicei săpun. Produsul obținut dintr-o polimerizare în emulsie este un polimer stabil de tip „latex", spre deosebire de perlele ușor de separat obținute în polimerizarea în suspensie.

Cînd săpunul este dizolvat în apă deasupra unei concentrații critice, se formează micelii. Aceștia constau din grupe de molecule de săpun cu părțile hidrocarbonate hidrofobe îndreptate înspre interior și cu părțile carboxilice hidrofile îndreptate înspre faza apoasă (fig. 4,1, *a*). Cînd aceste micelii se formează în prezența monomerului, acesta este absorbit și miceliile se umflă (fig. 4.1, *b*). În cazul în care este prezentă o cantitate mai mare de monomer decît poate fi preluată de micelii, ceea ce este normal la începutul unei polimerizări în emulsie, se formează o fază separată de picături, stabilizate de molecule de săpun (fig. 4.1, *c*). Miceliile au diametre de circa 5 mm, iar picăturile de circa 1500 mm. Numărul miceliilor este mult mai mare decît numărul picăturilor (circa 10^{24} micelii/m^3 comparat cu circa 10^{17} picături/m^3).

În procesul de polimerizare în emulsie se folosesc inițiatori solubili în apă și aceștia generează radicali liberi în fază apoasă. Astfel se întrebuințează des persulfații anorganici, care generează ioni de sulfați:

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{-}$$

Cînd un inițiator radicalic se ciocnește cu o micelă sau o picătură, el difuzează în interior, pentru că suprafața totală a miceliilor este mult mai mare decît a picăturilor, ciocnirile cu micelii sînt mult mai frecvente decît cu picături și practic toate polimerizările au loc în micelii.

Dacă un radical pătrunde într-o micelă el inițiază polimerizarea monomerului absorbit și polimerizarea decurge în interiorul micelei. Monomerul consumat prin această polimerizare este înlocuit prin difu-

Scanned with OKEN Scanner

zie de monomer prin faza apoasă din picături, care acționează ca un rezervor de monomer. Viteza de generare a radicalilor și numărul de micele asigură în medie o perioadă relativ lungă între capturarea succesivă a radicalilor de către o micelă (de ordinul a 10 s), astfel că după

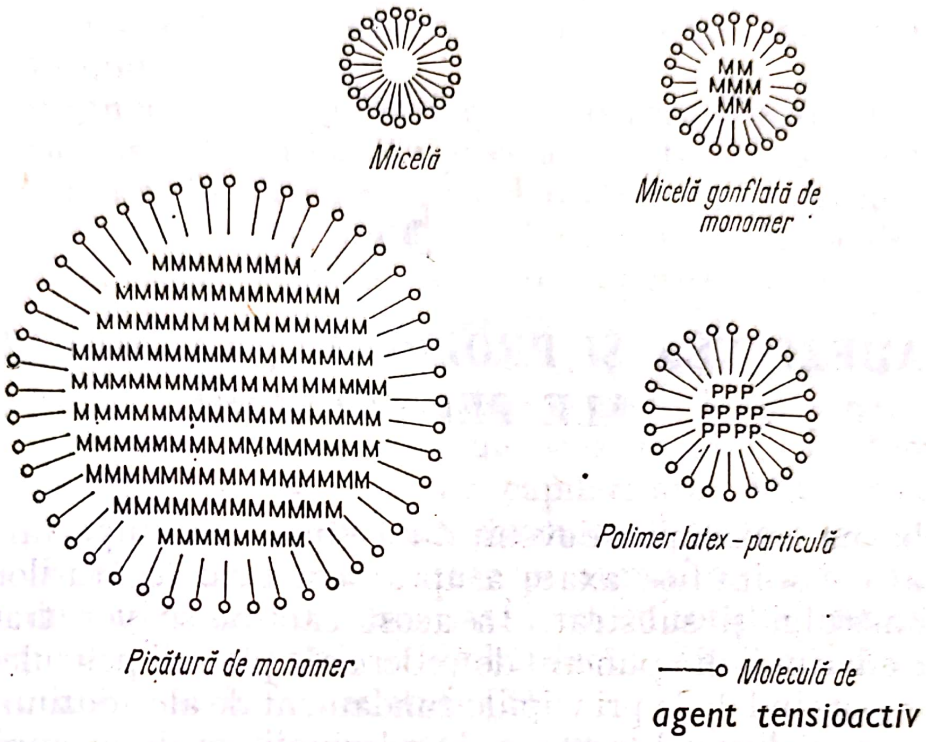


Fig. 4.1. Particule de plomerizate în emulsie:
a — micelii; *b* — micel umflat; *c* — picătură de monomer; *d* — particulă de latex.

inițierea polimerizării într-o micelă propagarea continuă într-o perioadă extrem de lungă fără posibilitate de terminare. Cînd radicalul următor pătrunde, terminarea este practic instantanee și nu mai are loc procesul de polimerizare în micelă pînă cînd nu intră radicalul următor. Astfel, cea mai importantă trăsătură a polimerizării în emulsie este faptul că se obțin produse cu masa moleculară foarte ridicată la grade ridicate de polimerizare. Ca și în cazul polimerizării în suspensie, transferul de căldură nu prezintă probleme.

Dacă polimerul este solicitat ca un solid, latexul trebuie coagulat prin adaos de acid, polimerul apoi filtrat și uscat. Polimerul obținut este contaminat cu un agent activ de suprafață și acest lucru poate fi un dezavantaj în unele cazuri. Dacă este necesar un polimer cu un grad ridicat de polimerizare, ca de exemplu pentru cauciuc sintetic, polimerizarea în emulsie este în general singura cale în cazul polimerizării prin radicali liberi.

În cazul folosirii polimerilor în domeniul peliculogenelor, polimerul este obținut sub formă de latex.

Scanned with OKEN Scanner

5

ADEZIUNEA ȘI PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE PELICULELOR

Problema adeziunii a devenit din ce în ce mai importantă ca urmare a cercetărilor științifice axate asupra structurii legăturilor dintre pelicula polimerului și substrat. În acest capitol se vor trata în special aspectele adeziunii din punctul de vedere al aplicării peliculelor pe diverse suprafețe, pornind de la principiile fundamentale ale adeziunii.

În timp ce diversele aspecte ale adeziunii, ca de exemplu umectarea suprafeței se aplică tuturor substraturilor, natura adeziunii și mecanismul de adeziune, pot varia în funcție de tipul substratului. Din acest motiv natura adeziunii depinde de specificul substratului, care poate fi de exemplu, metal, plastic sau lemn.

5.1. PRINCIPIILE FUNDAMENTALE ALE ADEZIUNII

Adeziunea este un fenomen interfacial și este formată de forțe fizice și chimice care acționează între două interfețe. Mecanismul adeziunii se manifestă prin două faze: umectarea și întinderea.

Privind suprafața din punct de vedere chimic, în timpul funcționării efectului de adeziune pot acționa o varietate de forțe, ca forțe fizice de adsorbție (forțe van der Waals, polare sau neploare), legături de hidrogen, sau chemisorbție (legături ionice, covalente sau coordonative) între substrat și pelicula polimerică care acoperă suprafața.

Teoriile elaborate referitor la aceste fenomene de adeziune derivă toate în general de la teoria umectării solidului de către lichid. Aceste teorii au fost dezvoltate de Z i s m a n [51], care a găst că cosinusul unghiului de contact al unui lichid față de solid (cos α) crește linear

spre unitate cu descreșterea valorilor tensiunii superficiale a lichidului γ_L în cazul unei serii omoloage de lichide. Prin extrapolare la o valoare a unghiului de contact egală cu zero ($\cos \alpha = 1$). se obține o tensiune de suprafață critică γ_c, caracteristică pentru un substrat solid. Teorii mai recente [52] au realizat o relație între γ_c și energia liberă de suprafață γ_s a solidului. Din acești parametrii empirici s-au dezvoltat diferite criterii ale adeziunii.

Primul criteriu al adeziunii stabilește că pentru o întindere maximă, energia liberă de suprafață a lichidului ce aderă, trebuie să fie mai mică decît aceea a solidului la care se aderă. Un alt criteriu definește relația dintre γ_L și γ_c care asigură maximul de adeziune între fazele de lichid — solid. De o importanță deosebită este descoperirea relației dintre γ_c și densitatea energiei de coeziune a polimerilor [53].

În general umectarea suprafețelor de către pelicule poate fi descrisă prin două activități și anume o întindere a peliculei și o pătrundere a lichidului în cavitățile caracteristice ale substratului. În timpul procesului de penetrație, au loc forțe de capilaritate. Atît fenomenul de întindere cît și cel de penetrație sînt conduse de factori termodinamici și cinetici. Deși fenomenul de umectare pe suprafețe ideale este reversibil, factorii de suprafață ca porozitatea, chemisorbția, dizolvarea fazelor, interacțiunea solventului, schimbările în starea fizică a peliculei duc la o umectare practic ireversibilă [54].

Fenomenul de întindere nu este un proces de echilibru. Atunci cînd se aplică o peliculă pe o suprafață, se folosește energia mecanică sau în unele cazuri electrică pentru a întinde pelicula pe suprafață (exemplu prin pensulare, stropire sau electrodepunere). Aceste surse externe de energie fac într-o oarecare măsură controlabil procesul de întindere. O ecuație empirică care prezintă întinderea unui material fluid pe o suprafață solidă în cazul curgerii unui lichid viscoelastic pe un plan înclinat este:

$$\ln' \frac{1}{V} = \ln \frac{t}{D} - aD + \ln\eta - A - \ln F + 2{,}80 \quad . \qquad (1)$$

unde V este viteza medie de curgere a unui lichid newtonian cu o viscozitate η, ce curge pe o suprafață înclinată, cu un unghi A față de orizontală ; t este timpul necesar fluidului de a curge pe distanța D. Termenul — $\ln F$ este legat de forța de curgere datorită gravitației și este funcție de volumul materialului ce curge pe suprafață și de densitatea sa. Panta a reprezintă proprietățile interfaciale. Deși panta a rămîne aceeași pentru fluide cu polaritate diferită pentru aceeași suprafață, ea variază pentru un lichid determinat în funcție de tipul suprafeței. Această proprietate arată rolul pe care îl joacă caracterul suprafeței în întinderea sistemelor peliculogene și acest caracter este mult mai important chiar

Scanned with OKEN Scanner

decît polaritatea sistemului. Deci caracterul suprafeței substratului și fluiditatea sistemului de vopsire sînt astfel cei mai importanți parametrii ce controlează echilibrul întinderii peliculei pe o suprafață.

Un alt factor important în întinderea peliculelor este capilaritatea, fapt constatat prin accelerarea procesului de întindere pe suprafețe aspre.

K r a t o v a și colaboratorii [55] au arătat prin studii spectroscopice efectuate în infraroșu, că rolul chemisorbției este relativ ridicat în fenomenele de adeziune ale polimerilor la substraturi solide, în special datorită interacțiunilor chimice de donor-acceptor.

În continuarea procesului de întindere, urmează uscarea suprafeței. Procesul de uscare prezintă o multitudine de fenomene de tranziție, bazate pe o varietate de mecanisme. Procesul de uscare cuprinde o conversie lichid la solid și în consecință natura fizică și chimică a zonei interfaciale se poate transforma în timpul conversiei.

Studii efectuate în timpul fenomenului de uscare au arătat că adeziunea este facilitată de un mecanism de depunere în care contactul interfacial al peliculei față de substrat este caracterizat în primul rînd de adsorbția fizică și apoi de chemisorbție. Inițial, sub condițiile de adsorbție fizică, există mobilitatea moleculară bidimensională ; presiunile de suprafață, ca urmare a transformării lichidului în solid prin procesul de polimerizare a produsului se pot relaxa și ajunge într-o stare de echilibru corespunzător stării mecanice și chimice a masei de polimer. Dacă în continuare se induce chemisorbția între pelicule de polimer și substrat printr-un tratament secundar, se va ajunge la o adeziune optimă.

5.2. ADEZIUNEA PE SUBSTRATURI SPECIFICE

Adeziunea peliculelor pe diverse substraturi este explicată astăzi de mai multe teorii. Dintre acestea se pot menționa: teoria adsorbției, în care interacțiunile fizice și chimice sînt considerate ca forțe primare de atracție; teoria difuziei, în care adeziunea este atribuită nodurilor intermoleculare la interfață; și teoria electrică, care explică forțele de atracție ale adeziunii în termeni de efecte electrostatice la interfață. Fiecare din aceste teorii explică natura adeziunii pe suprafețe specifice, dar nici una nu pare să aibă o apliçabilitate universală. O interpretare a adeziunii care este cea mai veridică și cu aplicație la orice suprafață, este teoria stratului marginal. Această teorie consideră existența la interfață a unui strat marginal format din molecule adsorbite, care diferă de cele care constituie faza solidă. Diagrama schematică este prezentată în fig. 5.1 Ruptura între peliculă și substrat are loc practic printr-o singură fază de material. Ruptura are loc acolo unde forța exterioară este mai mare

Scanned with OKEN Scanner

decît rezistența locală. Slăbirea stratului marginal poate avea loc din mai multe cauze: (a) pătrunderea de aer; (b) impurități sau specii cu masă moleculară redusă ce sînt concentrate la interfață; c) deteriorare chimică a peliculei, a polimerului adeziv sau a substratului în timpul

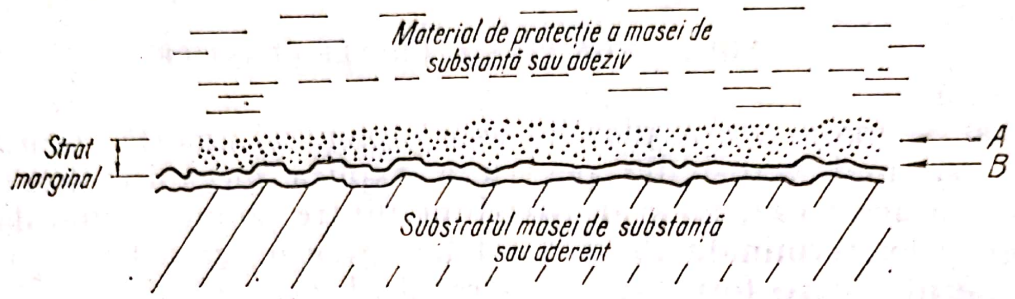


Fig. 5.1. Descrierea stratului marginal la interfață:
A — fază de polimer adsorbit; *B* — faza stratului marginal.

procesului de adeziune (exemplu: oxidare catalitică în timpul încălzirii); (d) deteriorare chimică și coroziune între pelicula de polimer și substrat, de exemplu polimer pigmentat cu pulbere de aluminiu reticulat pe magneziu.

Caracteristic pentru procesul adeziunii este numărul mare de substraturi care trebuie luate în considerare. Fiecare tip de substrat are alte caracteristici de adeziune și din acest motiv trebuie luate în considerare mecanisme diferite de adeziune. Pentru substraturi formate din polimeri poroși sau suprafețe cu asperități, trebuie aplicat mecanismul difuziei și al adeziunii mecanice. În cazul suprafețelor neporoase, sticloase și metalice, mecanismele de umectare și adsorbție pot fi predominante.

5.2.1. ADEZIUNEA PE METALE

În general suprafețele metalelor sînt formate din oxizi metalici, iar aspectele chimice ale adeziunii sînt importante în cazul acestor suprafețe. Datorită existenței la suprafața metalului de grupe M-OH, se poate presupune că acoperirile organice capabile să reacționeze cu aceste grupe, prezintă o adeziune bună. Acest lucru este dovedit de peliculele de poliuretani și epoxi, care prezintă o adeziune deosebită pe suprafețe metalice. Ambele tipuri de rășini pot reacționa cu orice grupă funcțională care are un atom de hidrogen activ.

Fenomenul de adeziune pe metal și sticlă este explicat și prin existența forțelor electrostatice la interfață. Teoria acestui fenomen [56] presupune transfer de sarcină ca urmare a diferenței de potențial chimic

Scanned with OKEN Scanner

între substrat și pelicula adezivă. Pentru că la echilibru potențialele chimice trebuie să fie egale, se transferă electroni de la materialul cu nivel Fermi mai ridicat la cel cu nivel Fermi mai scăzut pînă cînd sarcina volumetrică prezintă o barieră pentru noi difuzii.

5.2.2. ADEZIUNEA PE MATERIALE PLASTICE

Suprafața materialelor plastice este în general amorfă. Teoria difuziei este cea mai verosimilă pentru a explica mecanismul adeziunii peliculelor în acest caz, forța de adeziune dintre polimeri fiind datorată difuziei grupelor terminale ale moleculelor ce formează pelicula în suprafața polimerului care formează substratul. Teoria difuziei interpolimerilor permite prezicerea adeziunii din cunoștințe legate de compatibilitatea polimerilor. Un indice de compatibilitate folosit în cazul polimerilor este densitatea energiei de coeziune sau parametrul de solubilitate. Parametrul de solubilitate este definit ca rădăcina pătrată a energiei de vaporizare pe centimetru cub. Se poate demonstra că polimerii care au parametrii de solubilitate identici sau aproape identici sînt solubili unul în altul. Astfel, doi polimeri cu parametri de solubilitate egali vor fi compatibili și dacă și masele moleculare sînt apropiate, are loc difuzia intermoleculară cu efecte de adeziune ridicată.

Gordon [57] a găsit o relație empirică între tensiunea critică de suprafață și parametrul de solubilitate (rădăcina pătrată a densității energiei de coeziune = DEC),

$$\gamma_c = 3{,}6(\mathrm{DEC})^{1/2}$$

unde γ_c se exprimă în dyne pe cm, iar DEC în calorii pe cm^3. Rezultă deci că o bună adeziune între polimeri se produce cînd tensiunile critice de suprafață sînt similare. În alte lucrări, s-a găsit o relație lineară între densitatea energiei de coeziune și temperatura de cristalinitate a polimerilor a căror temperatură de cristalizare este sub temperatura camerei, adică T_g este funcție de DEC numai pentru polimeri în stare elastică.

5.2.3. ADEZIUNEA PE LEMN ȘI HÎRTIE

În general suprafețele formate din celuloză naturală sau sintetică sînt asemănătoare materialelor plastice. Din acest motiv mecanismul adeziunii este explicat atît prin adsorbție cît și prin difuzie. Suprafața lemnului fiind formată din celule tubulare, are loc fenomenul de penetrare în microcapilare a polimerului ce formează pelicule. Forța adeziunii în cazul lemnului ca substrat se datorește în primul rînd adsorb-

Scanned with OKEN Scanner

ției exercitate la interfață de fibrele celulozice. Astfel, cu cît mai puternică este legătura de hidrogen dintre celuloza și apa înlocuită de către pelicula care aderă la suprafață, cu atît apar mai multe decojiri și băsici la interfață [58].

În cazul hîrtiei, forțele de adeziune pot fi: mecanice, bipolare, legături de hidrogen și legături covalente. În cazul hîrtiei de densitate ridicată, care are o porozitate scăzută, penetrarea peliculei aderente este relativ scăzută, spre deosebire de solvent, care este foarte repede absorbit, realizîndu-se astfel o uscare rapidă. Folisind o hîrtie poroasă, fenomenul de adsorbție este mult mai ridicat, putînd duce chiar pînă la deteriorarea peliculei aderente și implicit la o adeziune scăzută. Este de menționat că adevărata adeziune durabilă este aceea formată prin efecte de interfață, adeziunea mecanică jucînd întotdeauna rolul secundar.

5.2.4. ADEZIUNEA PE PRODUSE CERAMICE

În acest caz adeziunea are loc între o pelicuîă de polimer organic și un oxid metalic, adică adeziunea între un pigment și liantul său, în care caz faza ceramică acționează ca un material de umplutură pentru liantul polimeric. Factorul limită este întotdeauna natura suprafeței ceramice.

Suprafețe ceramice hidrofile se formează cînd vaporii de apă reacționează cu suprafața formînd un strat de grupe hidroxilice. În cazul sticlei, se formează legături Si—O—H, care la rîndul lor pot da în continuare reacții chimice, pentru a forma legături chimice interfaciale. O suprafață hidrofobă este formată prin reacția dimetildiclorsilanului cu suprafața sticlei.

Folosirea agenților silanici de cuplare ca tratament de suprafață sau ca adezivi pentru pelicule de polimeri, în vederea creșterii efectului de adeziune este întrebuințată pe larg. În general, mecanismul adeziunii este de natură chimică, respectiv cuplarea silanului la sticlă, în timp ce grupa funcțională a silanului (de exemplu: grupa vinilică, epoxidică sau aminică), reacționează cu sistemul polimeric peliculogen (de exemplu: poliesteric, epoxidic sau poliuretanic).

5.3. PROPRIETĂȚILE VISCOELASTICE ALE PELICULELOR

Este foarte dificil de a clasifica polimerii peliculogeni ca tipuri particulare de materiale, ca de exemplu solide cristaline sau lichide vîscoase, pentru că proprietățile mecanice sînt funcție de condițiile de testare și anume depind de temperatură, efortul aplicat, viteza aplicării sarcinii etc.

Scanned with OKEN Scanner

Un polimer se poate prezenta sub toate aspectele de stare sticloasă, solid friabil, cauciuc elastic sau lichid vîscos. În general polimerii sînt descriși ca materiale viscoelastice, un termen generic ce precizează poziția lor intermediară între lichide vîscoase și solide elastice. La temperatură scăzută sau frecvență înaltă, un polimer poate fi sticlos cu un modul al lui Young de 10^{10}—10^{11} (dyn·cm^{-2}) și se va rupe sau va curge la solicitări mai mari de 5%. La temperatură înaltă sau frecvență scăzută, același polimer poate fi cauciucos cu un modul de 10^{7}—10^{8} (dyn·cm^{-2}), rezistînd la extensiuni mari (100%), fără deformare permanentă. La temperaturi mai ridicate, au loc deformări permanente sub sarcină și polimerul se comportă ca un lichid de viscozitate ridicată.

Într-o stare de temperatură intermediară sau de frecvență medie, denumită domeniu de tranziție cristalină, polimerul nu este nici cristalin și nici cauciucos. El prezintă un modul intermediar, este viscoelastic și pierde o cantitate ridicată de energie dacă este supus unui efort. Starea de tranziție cristalină se manifestă în mai multe feluri, ca de exemplu prin schimbarea coeficientului volumetric de expansiune, care la rîndul său poate fi folosit pentru a defini temperatura de tranziție cristalină T_g. Tranziția cristalină este de primă importanță în proprietățile mecanice ale polimerilor din două motive. În primul rînd, există o corelare între proprietățile viscoelastice pe curba temperatură — timp și temperatura de tranziție cristalină T_g. În al doilea rînd, tranziția cristalină poate fi studiată la nivel molecular prin tehnica rezonanței magnetice nucleare și relaxare dielectrică. Prin acest fel se pot obține date pentru a înțelege originea moleculară a viscoeleasticității.

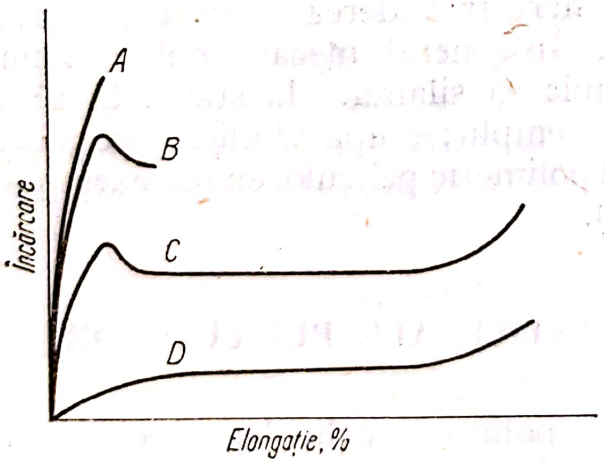


Fig. 5.2. Curbe de elongație pentru un polimer la diferite temperaturi:

A — ruptura de friabilitate; *B* — pierderea maleabilității; *C* — tracțiunea la rece; *D* — proprietatea de plasticitate.

Diferitele aspecte ale proprietății polimerului ca alungirea și revenirea, ruperea, deformarea, curgerea la rece sînt de obicei considerate individual, prin studii comparative efectuate pe polimeri diferiți. Astfel, se compară rezistența la rupere a polimetilmetacrilatului cu alți polimeri, ce reprezintă proprietăți asemănătoare la temperatura camerei. În fig. 5.2 se prezintă curbele de elongație pentru polimer la diferite temperaturi. La temperaturi sub tranziția de cristalinitate (curba *A*), acolo unde are loc casanța, încărcarea crește pînă la punctul de rupere

Scanned with OKEN Scanner

linear cu creșterea elongației și ruptura are loc la încărcări reduse (~10%). La temperaturi ridicate (curba *D*), polimerul este plastic și încărcarea crește pînă la punctul de rupere printr-o relație sigmoidală față de elongație și ruptura are loc la sarcini foarte ridicate (~ 30—1000%).

Într-un domeniu intermediar de temperatură sub temperatura de tranziție cristalină (curba *B*), relația de deformare sub sarcină se aseamănă cu aceea a unui metal maleabil, prezentînd un maxim de încărcare înainte de punctul de rupere. La temperaturi ceva mai ridicate (curba *C*), tot sub temperatura de tranziție cristalină, se observă fenomenul de alungire și curgere la rece. În acest caz curba de încărcare — elongație prezintă din nou un punct maxim și apoi o scădere a încărcării convenționale. Apoi, cu o creștere a încărcării, la o valoare aproximativ constantă a acesteia, se realizează deformații de ordinul 300—1000%.

5.3.2. TEMPERATURA DE TRANZIȚIE CRISTALINĂ

După cum s-a menționat și în capitolul 3, majoritatea polimerilor folosiți ca lianți în acoperirile organice sînt materiale amorfe. Cîteva materiale noi cum sînt hidrocarburile fluorurate sau polimerii pe bază de polipropilenă sînt materiale cristaline; alți polimeri, ca de exemplu cauciucul, devin cristalini cînd sînt extinși și pierd această cristalinitate cînd ajung din nou în starea inițială. Cea mai importantă tranziție a unui polimer amorf este tranziția de cristalinitate, în care polimerul se schimbă reversibil dintr-o masă dură, friabilă, dintr-un solid sticlos, într-o masă moale, pliabilă cu aspect de piele. B u r r e l l [39] a studiat importanța temperaturii de tranziție cristalină T_g a peliculelor și a evidențiat influența ei asupra proprietăților peliculei reticulate. Tranziția cristalină poate fi determinată prin schimbări ale unor proprietăți fizice ale polimerului.

O peliculă de polimer este în general dură în vecinătatea temperaturii de tranziție cristalină. La temperaturi peste T_g, cristalinitatea se transformă în fază lichidă moale sau plastică — cauciucoasă, în funcție de structura polimerului. Forțe externe aplicate asupra unei pelicule de polimer care se află peste T_g duc la ruperea ei.

5.3.3. STRESSUL, EFORTUL ȘI MODULUL

Cînd se aplică un stress (apăsare) asupra unui corp viscoelastic, corpul este deformat, iar această deformare depinde de forma, mărimea și proprietățile mecanice ale corpului. O privire mai profundă asupra proceselor mecanice ce au loc se poate obține prin standardizarea stressu-

Scanned with OKEN Scanner

lui și a deformației, astfel ca ele să poată fi exprimate în unități convenționale De obicei, forța de deformare pe unitatea de suprafață a corpului este denumită „Stress" și notată cu litera σ. Deformația corpului împărțită la dimensiunile inițiale este definită „efort" și notată cu litera ε. Efortul este un număr care nu are dimensiuni, iar stressul este exprimat în dyne pe centimetru pătrat. În cercetarea proprietăților mecanice, relația dintre stress și efort este un element deosebit de important, pentru că stressul, care produce un anumit efort, determină dacă pelicula va rămîne sau nu intactă. Astfel

$$\sigma = E\varepsilon$$

unde E este modulul lui Young. Modulul E este măsura rigidității materialului. Astfel un material dur are un modul de 10^{10} pînă la 10^{11} dyn/cm^2, iar un material flexibil are un modul de cca 10^7 dyn/cm^2. În peliculogene se folosesc materiale care au un modul de la 10^5 la 10^{11} dyn/cm^2.

Relația de mai sus (legea lui Hooke) este valabilă în cazul unui solid izotropic elastic ideal. În cazul produselor macromoleculare, un studiu al comportărilor mecanice împarte polimerii, funcție de mărimea efortului, în două zone. Această împărțire este folositoare în special pentru determinări practice. La niveluri scăzute de efort, stressul este proporțional cu efortul și modulul este independent de mărimea efortului, Pe măsură ce stressul și efortul corespunzător crește, se atinge eventual un punct unde modulul depinde de cantitatea de efort. La niveluri superioare de stress și efort au loc schimbări ireversibile în material rezultînd ruperea fizică a probei. În fig. 5.3 se prezintă comportarea

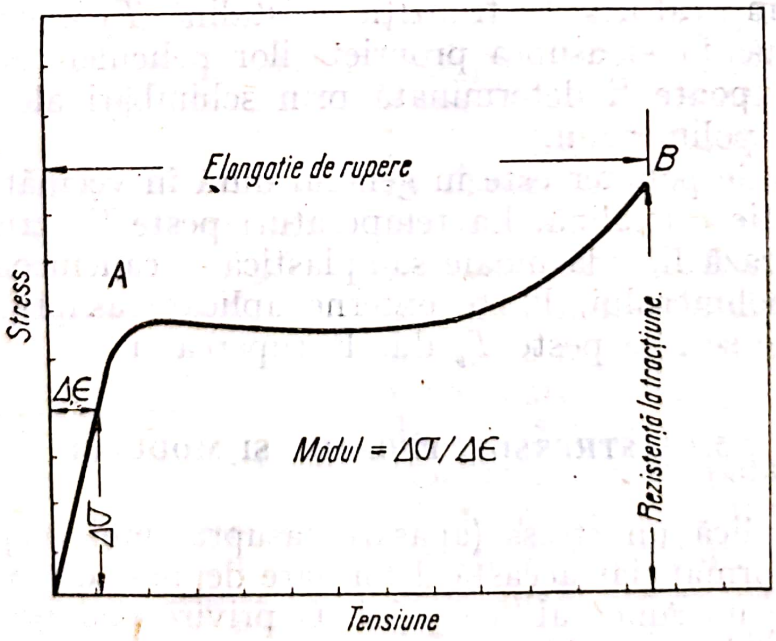


Fig. 5.3. Curba stress-efort.

descrisă mai înainte. La niveluri scăzute există o relație lineară între stress și efort. Se atinge adesea un punct la care proba cedează fără creșterea stressului. Acest punct este denumit punctul de cedare (punctul *A*). La niveluri superioare de efort, proba se rupe (punctul *B*). Elongația la rupere și rezistența la tracțiune sînt proprietăți mecanice deosebit de importante ale peliculei.

5.4. INFLUENȚA STRUCTURII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE ACOPERIRILOR

Proprietățile mecanice ale polimerilor și respectiv ale peliculelor sînt influențate de un număr de factori, printre care compoziția liantului, masa moleculară, reticularea și pigmentarea peliculei. La acestea se mai pot adăuga gradul de cristalinitate, regularitatea structurii, flexibilitatea lanțului, atracția intermoleculară a grupelor funcționale și prezența substituenților pe lanțul polimeric.

Principala influență asupra comportării mecanice a peliculei o are structura polimerului din care este formată pelicula. Dacă se dorește o peliculă dură, se alege un liant care are un punct de tranziție cristalină deasupra temperaturii mediului ambiant. Dimpotrivă, dacă se dorește o peliculă elastică, se alege un liant cu un punct scăzut de tranziție cristalină. Temperaturile de tranziție cristalină a mai multor polimeri care se folosesc în peliculogene sînt prezentate de Burrell [39].

Dacă se cunoaște compoziția copolimerului, temperatura de tranziție cristalină poate fi obținută din ecuația:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_1} + \frac{W_2}{T_2}$$

în care T_g este tranziția cristalină a copolimerului în °K, W_1 și W_2 sînt fracțiunile de greutate ale monomerului 1 și monomerului 2, iar T_1 și T_2 sînt temperaturile de tranziție cristalină a homopolimerilor respectivi în °K. Ecuația se aplică numai pentru sisteme amorfe.

La temperaturi inferioare temperaturii de tranziție cristalină, masa moleculară și gradul de reticulare nu au o influență mare asupra modulului peliculei. În zona de tranziție și în special la temperaturi peste temperatura de tranziție cristalină, efectele masei moleculare și a reticulării asupra modulului sînt foarte mari. Cum majoritatea lianților pentru pelicule au temperaturi de tranziție cristalină în jurul temperaturii camerei, aceste efecte sînt foarte importante pentru formularea acoperi-

Scanned with OKEN Scanner

rilor. Rezistența la tracțiune a polimerului crește cu creșterea masei moleculare. Creșterea rezistenței la tracțiune respectă relația:

$$S = S_\infty - \frac{B}{M}$$

în care S este rezistența la tracțiune, S_∞ — rezistența la tracțiune la o masă moleculară infinită, B este o constantă caracteristică cu materialul și M masa moleculară.

Polimerii cu mase moleculare reduse sînt folosiți pentru a obține caracteristici optime în aplicare, dar polimerii cu mase moleculare ridicate conferă proprietăți peliculogene mai bune. Pentru a realiza ambele deziderate, prepolimeri cu mase moleculare reduse sînt după aplicare, reticulați pentru a forma polimeri cu mase moleculare ridicate.

Referitor la pigmentare, peliculele conțin pigmenți pentru mai multe motive: în primul rînd asigură culoarea și opacitatea, iar în al doilea rînd, îmbunătățesc caracteristicile peliculei incolore, atît din punctul de vedere al rezistenței chimice, cît și a proprietăților mecanice. Aceste efecte pot rezulta din reacția dintre pigmenți și liant sau din adsorbția sicativului sau catalizatorului de către pigment, schimbînd astfel caracteristicile mecanice ale peliculei reticulate.

Există o serie de teorii care caută să explice efectele pigmenților și materialelor de umplutură asupra proprietăților mecanice. Primele presupuneau că particulele de materiale de umplutură sau de pigment sînt sferice și sînt umectate în totalitate de faza de liant și că de fapt nu există alte interacțiuni chimice sau fizice între particulele respective și faza continuă de polimer. În realitate însă s-a constatat că aceste particule nu sînt sferice și că la o concentrație volumetrică de pigment mai ridicată nu se realizează o umectare completă. Acest ultim fenomen a introdus concepția de „concentrație volumetrică critică a pigmentului" și că natura discontinuă a liantului la această concentrație influențează în mod deosebit proprietățile peliculei [60].

Scanned with OKEN Scanner

6

PRODUSE NATURALE ȘI DERIVAȚII ACESTORA

Producerea lacurilor, vopselelor, adezivilor, cernelurilor tipografice și de scris a fost bazată mult timp pe materii prime naturale — rășini și uleiuri vegetale.

Utilizarea acestora a fost redusă din ce în ce mai mult datorită necesității realizării unor produse perfecționate, care să permită realizarea unor ritmuri rapide la operațiile de vopsire. Prima etapă a fost realizarea unor modificări ale acestor produse naturale și apoi realizarea unor produse complet sintetice.

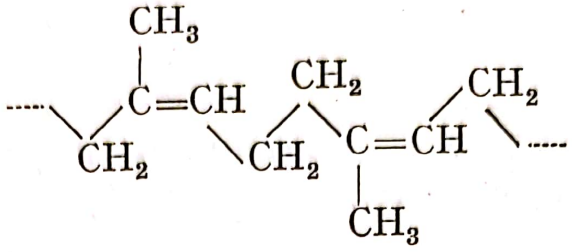
Cu toate că produsele sintetice ocupă un loc din ce în ce mai important, totuși multe din produsele naturale modificate își păstrează importanța și sînt fabricate și utilizate în cantități importante.

Produsele naturale utilizate și astăzi ca atare sau ca derivați sînt: rășinile naturale, celuloza, cauciucul, asfaltul, cazeina și amidonul și în sfîrșit uleiurile vegetale.

6.1. CAUCIUCUL ȘI DERIVAȚII SĂI

Cauciucul natural poate fi considerat un polimer liniar al izoprenului $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH_2$. Elementul de structură al acestui *cis*-poliizo-

pren este format din două molecule de izopren avînd fiecare o lungime de 4,1 Å:



Cauciucul natural nu poate fi folosit la producerea lacurilor și vopselelor deoarece pe deoparte datorită masei sale moleculare foarte ridicate nu permite decît obținerea unor soluții cu o concentrație foarte scăzută la viscozitățile de utilizare ale vopselelor, iar pe de altă parte dă pelicule lipicioase și care își pierd repede elasticitatea din cauza acțiunii oxigenului asupra dublelor sale legături [63, 67, 94].

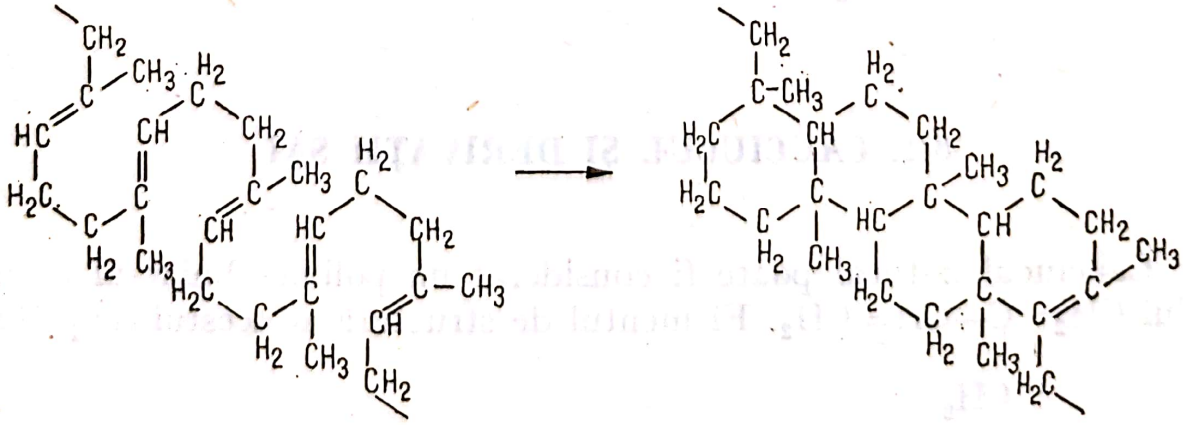
Metodele practice de transformare care au permis utilizarea lui și în acest domeniu sînt ciclizarea (izomerizarea) și clorurarea.

6.1.1. CAUCIUCUL CICLIZAT

Cauciucul ciclizat este un izomer al cauciucului natural avînd aceeași formulă brută $(C_5H_8)_n$ dar este cu mult mai puțin nesaturat și are o masă moleculară mult mai scăzută. El conține numai o legătură dublă la 2—8 unități de izopren și o masă moleculară de circa 5 000 față de mai multe sute de mii ale cauciucului natural.

Cauciucul ciclizat se obține prin tratarea cauciucului natural cu H_2SO_4 conc., $SnCl_2$, acid benzen sulfonic sau alți catalizatori mai ales derivați cu formula $R—SO_2X$ unde R = radical organic sau grupare hidroxil iar X este clor sau o grupare hidroxil sau derivați halogenați ai staniului [63, 67, 94].

Se presupune că are loc următoarea reacție de formare a unor inele hidroaromatice:



Scanned with OKEN Scanner

Prin izomerizare tendința de autooxidare a cauciucului este foarte mult redusă; dealtfel pentru a se evita autooxidarea, în cursul izomerizării se introduce un inhibitor — de obicei fenol — și care se presupune că rămîne legat în moleculă ca grupare terminală îmbunătățind proprietățile peliculogene ale produsului [94].

Cauciucurile ciclizate cunoscute sub denumiri comerciale ca ALPEX, CYCLOSIT, SETALIET sînt rășini solide cu un punct ridicat de topire (125—140°C), cu o solubilitate perfectă în hidrocarburi alifatice și aromate, diluîndu-se bine cu alte tipuri de solvenți. Sînt compatibile cu uleiuri vegetale fierte și polimerizate cu rășini alchidice, plastifianți, uleiuri minerale, rășini de colofoniu modificat. Ele formează peliculă prin evaporarea solventului și în timp are loc reticularea legăturilor duble existente ceea ce îmbunătățește rezistența peliculei la solvent Datorită lipsei grupelor reactive este folosit în vopsele rezistente la alcalii, vopsele anticorozive pentru construcții metalice, poduri, nave, vopsele pentru marcarea șoselelor, vopsele cu pulbere de zinc, cerneluri poligrafice (tipo și offset) cu uscare rapidă, cerneluri helio [83].

6.1.2. CAUCIUCUL CLORURAT

Cauciucul clorurat este un produs care conține 62—66% clor. El se obține prin clorurarea soluțiilor de cauciuc în prealabil degradate prin masticare sau oxidare (în soluție în prezență de catalizatori). Soluția din cauciucul parțial depolimerizat (4—6% în tetraclorură de carbon) este clorurat la cald, acidul clorhidric format fiind separat iar produsul este purificat de clor și HCl prin fierbere sub reflux sau spălare cu alcalii diluate. Cauciucul clorurat este obținut prin precipitare din soluția sa în tetraclorură de carbon cu apă caldă sau alcool, filtrat și uscat. El este stabilizat împotriva degradării care are loc la toate produsele clorurate sub acțiunea razelor solare.

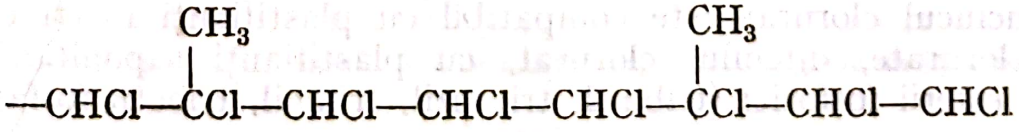
Asupra reacțiilor și structurii cauciucului clorurat se citează în literatură părerea că el se obține prin clorurări succesive de adiție și substituție care au loc separat sau în paralel:

$$(C_{10}H_{16})_n + 2nCl_2 \longrightarrow (C_{10}H_{14}Cl_2)_n + 2nHCl \qquad 34{,}6\%Cl$$

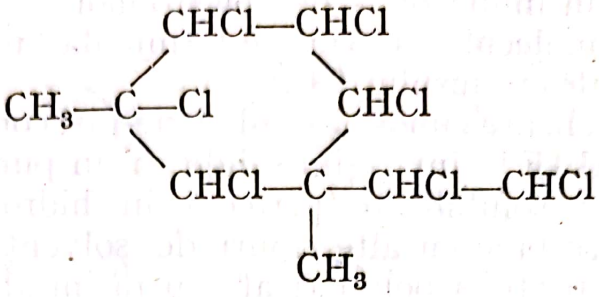
$$(C_{10}H_{14}Cl_2)_n + 2nCl_2 \longrightarrow (C_{10}H_{13}Cl_5)_n + nHCl \qquad 57{,}2\%\ Cl$$

$$(C_{10}H_{13}Cl_5)_n + 2nCl \longrightarrow (C_{10}H_{11}Cl_7)_n + 2nHCl \qquad 65{,}4\%Cl$$

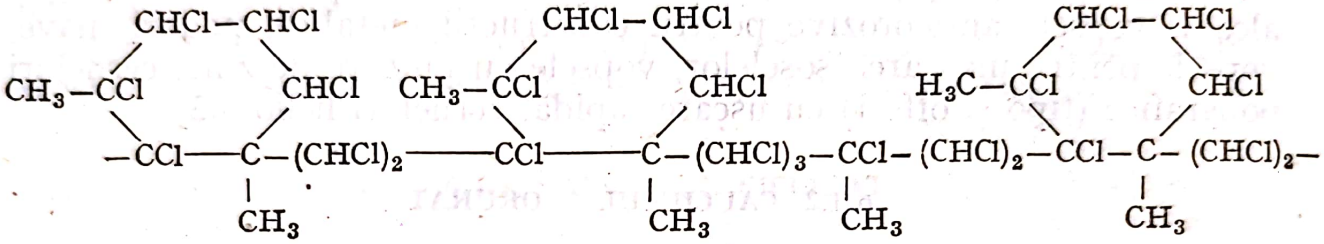
iar structura ar fi sau:



deci liniară sau:



deci ciclică. Cercetări mai recente ale lui propun o structură în care la fiecare 7 unități de izopren numai 6 sînt ciclizate dînd 3 inele de ciclohexan iar una rămîne izolată [63,67,94].



Se pare că adesea apare și o clorurare a grupelor metil.

Cauciucul clorurat este comericializat sub denumiri ca PERGUT, ALLOPRENE, PARLON.

Cauciucul clorurat se poate fabrica pornind și de la cauciucuri sintetice. Astfel se produce cauciuc clorurat din cauciuc butadien stirenic iar unele firme produc poliizopren clorurat. Calitatea acestora și mai ales rezistența la intemperii a peliculelor obținute depinde de natura cauciucului sintetic utilizat, numai produsele care pornesc de la poliizopren fiind comparabile cu acelea care se obțin din cauciuc natural.

Cauciucul clorurat se prezintă ca o pulbere albă solubilă în hidrocarburi aromate, hidrocarburi clorurate, esteri, cetone și insolubilă în hidrocarburi alifatice și alcooli, are o masă moleculară medie de 5000 și se livrează de obicei în mai multe sortimente care dau vîscozități diferite ale soluției de 20% în toluen la 25°C și anume: circa 5; 10; 20; 40; 90; 125 cP.

Adaosuri mici de butanol scad vîscozitatea soluțiilor. În cazul în care nu se pot folosi hidrocarburi aromate se solvă în esteri și se diluează cu hidrocarburi alifatice. Vîscozitatea dată de hidrocarburile aromate (toluen, xilen, solvent nafta, solvent aromatic greu) este mai scăzută decît aceea dată de hidrocarburile clorurate și de esteri.

Cauciucul clorurat este compatibil cu plastifianți inerți ca parafinele clorurate, difenilul clorurat, cu plastifianți saponificabili ca: ftalații, esterii fosforici (tributil, tricrezil, trifenil, trioctil fosfații), adi-

pații, abietații, sebacații, stearații, uleiul de ricin. Este compatibil cu un mare număr de rășini sintetice ca rășinile vinilice, acrilice, fenolice, ceton, formaldehidice, ureo și melaminoformaldehidice, cumaronice și cu uleiuri vegetale și cu unele rășini alchidice (mai ales alchidice medii și grase).

Cauciucul clorurat se folosește ca liant unic sau combinat în diferite tipuri de vopsele astfel;

a) în combinații cu plastifianți și rășini nesaponificabile în vopsele anticorozive rezistente la produse chimice (tabelul 6.1.) pentru aparatura și construcțiile metalice de beton și de lemn din industria chimică, alimentară, textilă;

Tabelul 6.1. **Rezistența la produse chimice a vopselelor cu cauciuc clorurat și plastifianți inerți**

Produs chimic	Concentrație	Rezistența la		Agent chimic	Rezistență	
		20°C	50°C		20°C	50°C
Acid acetic	< 20%	R	N	alcooli	R	R
	conc.	N	N	alifatice	R*	R
Acid cromic	< 5%	R	R	aromate	N*	N
	40%	L	L	hidrocarburi		
HCl	toate	R	R	clorurate	N	N
HF	vapori	R	R	esteri	N	N
HF	30%	L	R	eteri	N	N
HNO_3	< 10%	R	R	cetone	N	N
H_3PO_4	< 10%	R	R	lapte	N	N
H_2SO_4	conc.	L	L	ulei mineral	R	R
H_2SO_4	< 10%	R	R	ulei vegetal	N	N
	conc.	R	N	Brom	N	N
NH_4OH	< 5% NH_3	R	L	CO_2	R	R
	conc.	N	N	Cl_2	R	R
$Ca(OH)_2$	toate	R	R	H_2S	R	L
KOH	< 20%	R	R	iod	R	R
NaOH	< 20%	R	R	gaze nitrice	R	
$CaCl_2$	toate	R	R	SO_2	R	L
$CuSO_2$	toate	R	R	sol. SO_2	N	N
$NaCH_3COO$	toate	R	R			
NaCl	toate	R	R			
Na_3PO_4	toate	R	R			
Na_2SO_4	toate	R	R			
Alaun	toate	R	R			
Na_2CO_3		R	R			
Apă de clor		R	R			
Hipoclorit Ca		R	R			
Hipoclorit Na		L	L			
Acizi grași		N	N			
H_2O_2	20%	R	N			

R = rezistă; L = rezistă limitat, N = nu rezistă *) depinde de gradul de plastifiere

Scanned with OKEN Scanner

b) lacuri și vopsele pentru lemn, hîrtie, carton în combinație cu rășini acrilice, copolimeri vinilici, de asemenea, grunduri pentru chit de rosturi de bază de cauciuc tiocolic;

c) lacuri și vopsele combinate, cauciuc clorurat — uleiuri vegetale, în care crește rezistența peliculelor la apă și ceață salină și se reduce timpul de uscare al peliculelor;

d) lacuri și vopsele combinate cauciuc clorurat — rășini alchidice pentru vopsirea utilajelor și construcțiilor de pe malul mării, vopsele pentru marcarea șoselelor, vopsele ignifuge. Aceste vopsele au și ele o durată de formare a peliculelor mai scăzută decît a celor numai pe bază de rășini alchidice (fig. 6.1);

e) vopsele tixotrope aplicabile în strat gros pentru protecția anticorozivă a construcțiilor metalice și utilajelor din industria chimică, pentru protecția navelor [82].

Cauciucul clorurat poate fi combinat și cu cauciucul cloroprenic. Acest cauciuc se obține prin polimerizarea cloroprenului care se obține din acetilenă:

$$C_2H_2 \longrightarrow CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_2{=}3CCl{-}CH{=}CH_2$$

Adăugarea cauciucului clorurat îmbunătățește adeziunea cauciucului cloroprenic la metale și la PVC de aici utilizarea în adezivi, cum

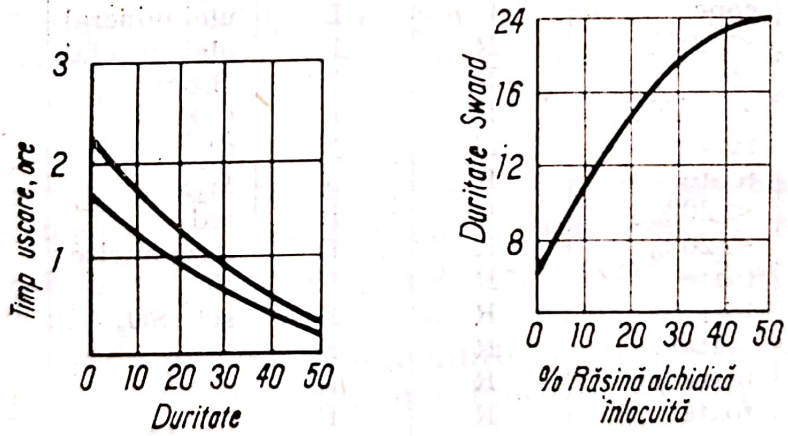


Fig. 6.1. Efectul cauciucului clorurat asupra vopselelor alchidice cu uscare la aer (timp uscare și duritate).

și pe diferite cauciucuri. Cauciucul policloroprenic pentru a fi utilizat trebuie vulcanizat. Aderența sa pe metale poate fi mărită prin adaosuri de rășini alchilfenolice și oxid de magneziu sau zinc formînd compuși complecși.

Scanned with OKEN Scanner

6.2. RĂȘINI NATURALE

Răşinile naturale sînt produse de secreţie a unor copaci de diferite specii sau insecte. Aceste secreţii pot fi ale unor copaci vii dar pot fi şi fosile. Sînt cele mai vechi produse cunoscute şi folosite la producerea lacurilor încă din antichitate de egipteni, indieni, fenicieni, greci, chinezi etc. Astăzi utilizarea lor a scăzut în mod considerabil. Cele mai importante dintre aceste răşini naturale sînt : şelacul, copalurile, damarul, masticul, sandaracul şi în sfîrşit colofoniul singurul care mai este astăzi utilizat în cantităţi importante [63, 64, 65, 67, 68, 69, 94].

6.2.1. ŞELACUL

Şelacul este produs de secreţia unei insecte parazite ale unor copaci din India şi Tailanda (Laccifer Lacca din ordinul hemipterelor). Secreţia este destinată apărării larvelor acestor insecte.

Această secreţie este colectată sistematic şi din ea se extrage şelacul cu ajutorul căldurii (topit, filtrat şi calandrat) sau al solvenţilor (cu alcool etilic). Deoarece, de obicei, şelacul conţine ceară, pentru unele scopuri această ceară este îndepărtată prin răcire şi filtrare iar şelacul obţinut este decolorat cu cărbune activ. Şelacul poate fi şi albit cu hipoclorit de sodiu. Şelacul este o răşină amorfă cu o masă moleculară de circa 1000 şi se prezintă sub forma unor paiete sau praf galben-maro. Se dizolvă în alcooli inferiori şi glicoli şi la cald în apă alcalinizată cu borax, sodă calcinată, trietanolamină.

Se foloseşte ca atare în poliţură pentru mobilă (în soluţie alcoolică), lacuri pentru piele (în soluţie apoasă cu borax), în materiale pentru lustruirea linoleumului şi în cerneluri flexografice, mai ales pentru suporturi poroase (soluţia alcoolică sau apoasă).

Compoziţia şelacului nu este încă suficient de bine cunoscută.

Componentul principal este acidul aleuritic

$$HOCH_2—CCH_2—(CHO)_2—(CH_2)_7—COOH.$$

Şelacul poate fi esterificat cu alcooli inferiori în prezenţa unui catalizator acid la cald. El poate fi hidrolizat cu alcalii.

La depozitare el pierde solubilitatea sa în alcool şi îşi creşte masa moleculară datorită unui proces de polimerizare.

6.2.2. DAMARUL

Damarul este o răşină secretată de un arbore din familia Dipterocarpaceae din Malaya şi insulele din oceanul Indian.

El conţine în special α-resen ($C_{11}H_{17}O$), acid damarolic $C_{54}H_{77}O_3OH \cdot (COOH)_2$ şi β-resen ($C_{31}H_{52}O$) şi poate fi folosit ca atare

sau după extragerea cerurilor. El se solvă ușor în uleiuri vegetale la slabă încălzire, poate fi utilizat în nitrolacuri, în lacuri de supratipărire.

6.2.3. COPALUL

Copalurile sînt rășini fosile care au proprietăți diferite după originea lor. Cele mai cunoscute sînt copalurile de Congo, de Manilla și Kauri.

Copalurile de Congo, care la rîndul lor sînt de diferite specii, sînt rășini dure insolubile în solvenți organici. Ele se solvă la 330—345°C în uleiuri vegetale cînd are loc de fapt o condensare. Lacul de copal Congo — ulei de tung are o foarte bună rezistență la alcalii usucă foarte repede, este rezistent la intemperii, umiditate și are o aderență crescută la metale, de aceea este utilizat mai ales la protecția suprafețelor metalice exploatate în climate foarte umede.

Copalul de Manilla sau de Singapore este fie fosil fie recent.

Se folosește în soluție alcoolică în lacuri pentru etichete.

Copalul Kauri este o rășină fosilă din Noua Zeelandă și se folosește în lacuri de ulei (în care se dizolvă la 316°C) pentru aplicații pe bijuterii.

6.2.4. COLOFONIUL

Cînd se deteriorează coaja arborilor rășinoși aceștia secretă o substanță oleorășinoasă care rămîne fluidă sau cristalizează parțial. Distilarea părții cristalizate dă colofoniul iar rășina care rămîne fluidă este terebentina sau uleiul de terebentină.

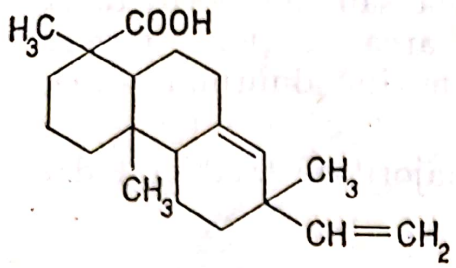
Prin exploatarea sistematică a acestui fenomen natural la pini se obțin aceste produse. De asemenea, cînd arborii rășinoși sînt doborîți (incidental sau de om) din caoajă, crengi și din alte deșeuri se pot extrage colofoniul și terebentina. De asemenea, la fabricarea celulozei se poate obține uleiul de terebentină. Marile țări producătoare de colofoniu sînt: R.P. Chineză, S.U.A., U.R.S.S., Franța, Grecia, Portugalia, Spania.

Colofoniul conține de obicei 5—10% nesaponificabile, restul fiind acizi rezinici. El se prezintă sub forma unei substanțe solide sticloase, sfărîmicioasă dar aderentă de mîini, se înmoaie între 70 și 90°C are un indice de aciditate de 160—180 și un indice iod de 100—200. El este extras din rășina naturală prin distilarea terebentinei și purificarea reziduului și extracției cu vapori de apă sau solvenți din aceste rezidii.

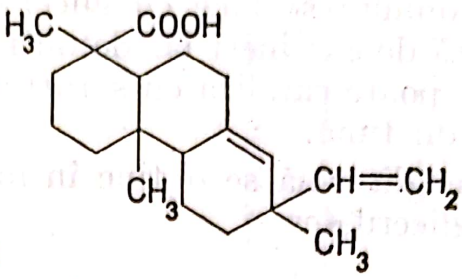
Compoziția acizilor rezinici depinde de natura colofoniului. Principalii acizi rezinici sînt acizii levopimaric, dextropimaric, izodextropi-

Scanned with OKEN Scanner

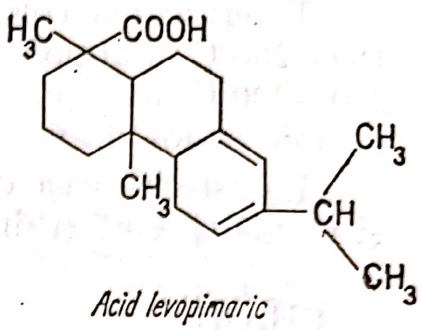
maric, abietic și neoabietic toți au formulă brută $C_{20}H_{30}O_2$ pornind toți de la schletul fenantrenului. Ei se reprezintă, de obicei, astfel:



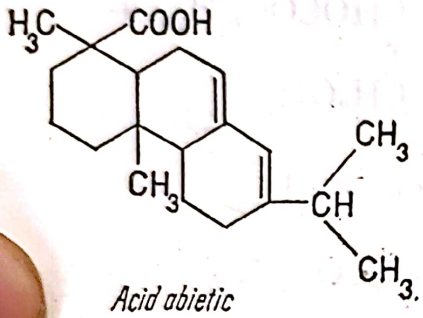
Acid. dextropimaric



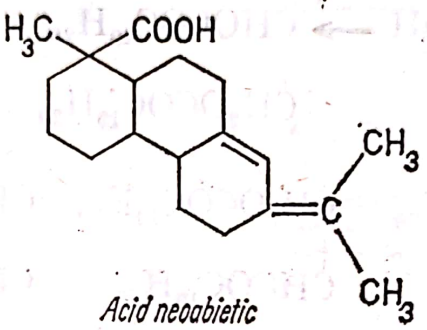
Acid izodextropimaric



Acid levopimaric



Acid abietic



Acid neoabietic

Constituentul cel mai important al colofoniului este acidul abietic. Acizii rezinici au fost separați și se identifică mai ales prin spectrele lor de absorbție în ultraviolete unde dau maxime de absorbție coeficienți de extincție moleculară diferiți la lungimi de undă diferite [92].

Maximul de absorbție se observă la 241, 5 mμ la acid abietic, 250 mμ la neoabietic, 272,5 mμ la levopimaric și 268 și 276 mμ la dehidroabietic iar coeficienții de extincție moleculară sînt respectiv 23 000 24 300; 5 800, 600 și 760 [92].

De raportul în care se găsesc acești componenți depind o serie de proprietăți, în special stabilitatea soluțiilor de colofoniu și de derivați ai acestora.

Colofoniul nu se utilizează ca atare în industria lacurilor și vopselelor din cauza lipiciozității și a punctului de înmuiere scăzut cum și a indicelui de aciditate deosebit de ridicat.

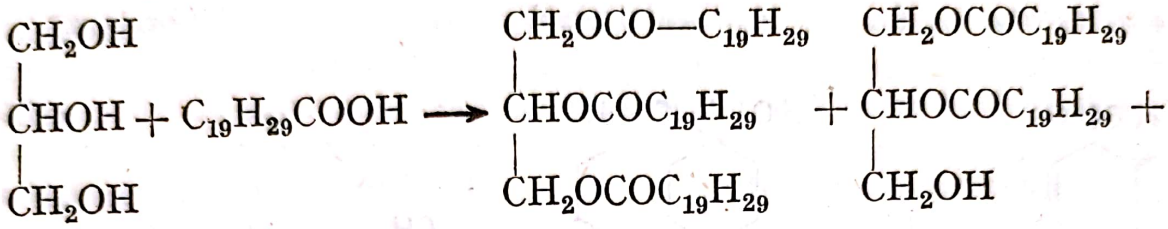
De asemenea, din cauza legăturilor sale duble are o rezistență slabă la lumină, peliculele sale se închid la culoare și devin rapid friabile. El este transformat prin operații de saponificare, esterificare, reducere, hidrogenare, disproporționare, aductare, modificare cu rășini fenolice, condensare, polimerizare și copolimerizare, oxidare halogenare dînd numeroase clase de produse cu produse superioare colofoniului și avînd numeroase utilizări și prețuri destul de reduse. Derivații colofoniului se folosesc la producerea lacurilor și vopselelor, cernelurilor poligrafice,

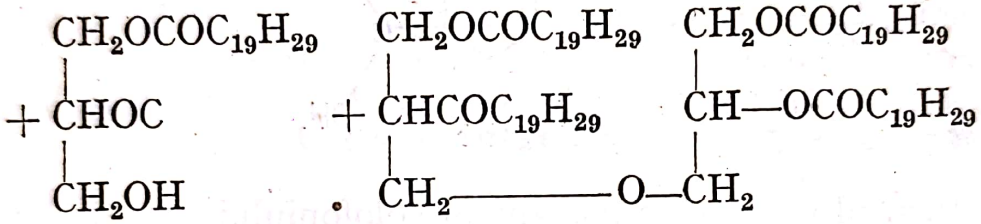
Scanned with OKEN Scanner

ca emulgatori la fabricarea cauciucurilor sintetice polimerizate la rece, încleierea hîrtiei etc.

Esterificarea colofoniului se face cu glicerină sau pentaeritrită la 180—200°C în atmosferă de gaz inert iar definitivarea reacției se face la 280—300°C. Reacția se poate cataliza cu săruri de zinc aluminiu sau cu un mic adaos de ulei de tung.

La esterificarea cu glicerină se obține în majoritate triabietat dar și monodiabetat și diglicerileter.





Proporția dintre componenți depinde de modul de lucru și tipul de glicerină folosit. Prin esterificarea cu glicerină se ridică punctul de înmuiere al produsului cu 10—20°C iar indicele de aciditate scade la 25—40mg KOH/g. Esterificarea cu pentaeritrită are loc mai rapid și dă produse mai dure și mai rezistente la apă decît esterul cu glicerină (fig. 6,2, 6.3 și 6.4).

Esterii colofoniului se folosesc ca rășini complementare un nitrolacuri și fabricarea unor firnisuri de ulei.

Esterificarea se poate face și cu alcooli inferiori dar în acest caz se obțin substanțe plastifiante.

Rezinații metalici sînt săruri ale acizilor rezinici cu sodiu, calciu, zinc, plumb, mangan, cobalt. Saponificarea se poate face direct sau în soluție apoasă prin schimbarea sodiului din rezinat cu alte metale.

Saponificarea se face cu hidroxid de calciu, litargă, bioxid de mangan, oxid de zinc, acetat de cobalt, sodă caustică. Ea se face, de obicei, la 140—150°C, finalizarea făcîndu-se la 180—220°C.

Rezinații se folosesc la o serie de produse ca firnisul artificial, sicativi precum și în producerea cernelurilor helio utilizate la tipărirea revistelor.

Scanned with OKEN Scanner

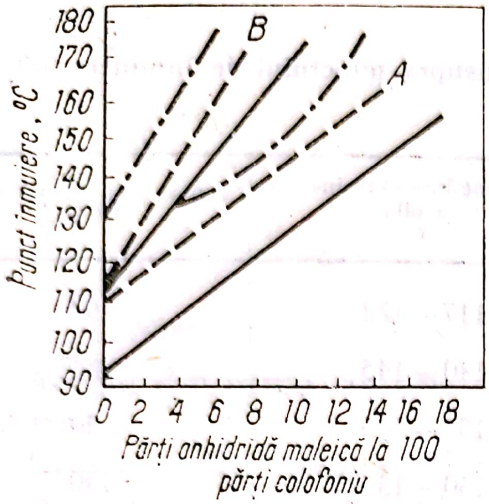


Fig. 6.2. Variația punctului de înmuiere al aductului în funcție de tipul colofoniului și procentul de anhidridă maleică:

A — esterificat cu glicerină;
B — esterificat cu pentaeritrită.
——— colofoniu din lemn
— — — colofoniu din rășină
— · — · colofoniu dimerizat

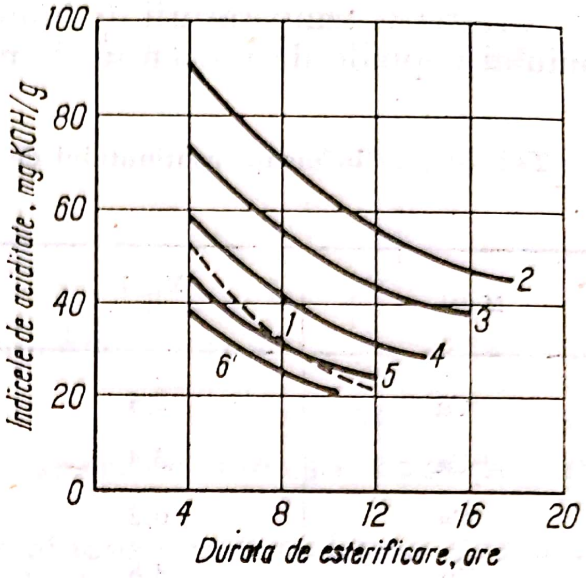


Fig. 6.3. Influența temperaturii asupra duratei de esterificare a colofoniului:

1 — pentaeritrită la 250°C; *2* — glicerină la 250°C; *3* — glicerină la 260°C; *4* — glicerină la 270°C; *5* — glicerină la 280°C; *6* — glicerină la 290°C.

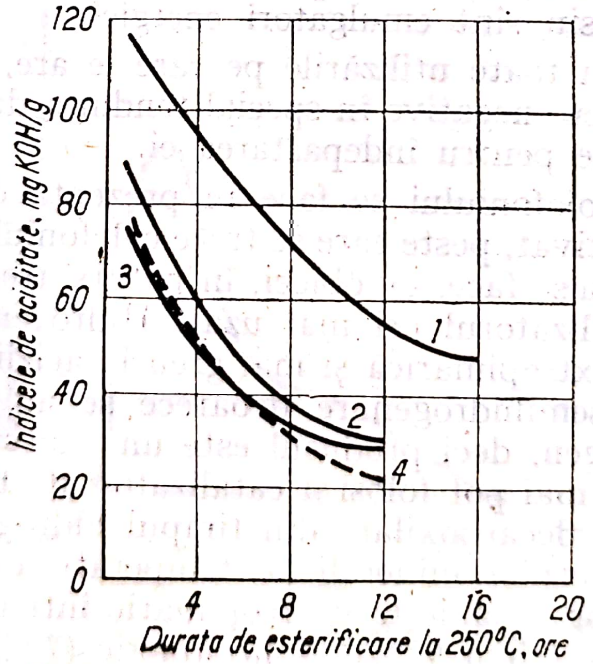


Fig. 6.4. Influența catalizatorului asupra duratei de esterificare a colofoniului la o concentrație de 0,25% și 250°C:

1 — pentaeritrita fără catalizator; *2* — pentaeritrită cu catalizator ZnO; *3* — pentaeritrită cu catalizator MgO; *4* — glicerină fără catalizator.

Scanned with OKEN Scanner

Creșterea temperaturii de înmuiere a produsului față de cel al colofoniului depinde de procentul de metal înglobat (tabelul 6.2).

Tabelul 6.2. **Influența conținutului de metal asupra punctului de înmuiere** [69]

Metal	Metal %	Punct înmuiere inel și bilă °C	Indice de aciditate mg KOH/g
Ca	2,4	117—122	95
Ca	3,4	140—145	85
Ca	6,2	155—165	40
Zn	4,8	130—135	100
Zn	9,0	140—150	35

În astfel de produse jumătate din acizii rezinici rămîn liberi deoarece dacă se încearcă neutralizarea în continuare se obțin produse neomogene și închise la culoare. Săpunul de sodiu se poate fabrica atît la temperatura camerei cît și la cald. El se folosește la fabricarea săpunului ca adaos care crește puterea lui de spumare cum și la încleierea hîrtiei. Săpunurile de potasiu sînt emulgatori energici.

Deoarece pentru toate utilizările pe care le are, nesaturarea colofoniului produce efecte negative în special tendința de autooxidare s-au pus la punct metode pentru îndepărtarea ei.

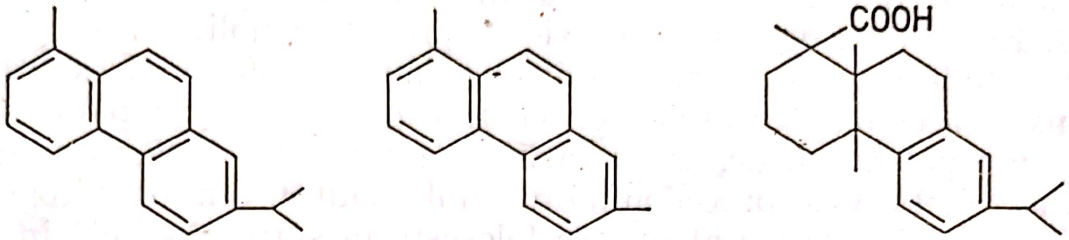
Hidrogenarea colofoniului se face în prezență de Ni-Raney sau a unui aliaj Ni—Al activat, peste care se trece colofoniul topit și un curent de hidrogen. Cataliza se face, de obicei, în pat fix, trecîndu-se colofoniul proaspăt peste catalizatorul cel mai uzat. Hidrogenarea are loc ușor la acizii din grupa dextropimarică și mai greu la acizii din grupa abietic și este de fapt o semihidrogenare deoarece se adiționează în medie trei atomi de hidrogen, deci produsul este un amestec de acizi di și tetrahidrogenați. Se mai pot folosi și catalizatori de Pd sau Pt care micșorează pericolul de decarboxilare din timpul hidrogenării.

Sub acțiunea acizilor minerali la temperatura obișnuită are loc o izomerizare a acizilor neoabietic și levopimaric într-un amestec în echilibru de acid abietic (circa 97 %) și neoabietic (7 %).

Tratarea acizilor din grupa abietică (abietic, neoabietic și levopimaric) cu agenți de dehidrogenare (sulf, seleniu, paladiu depus pe cărbune activ) conduce la reten iar al acizilor din grupa dextropimarică conduce la pinantren. O dehidrogenare mai blîndă (de ex. în prezența

Scanned with OKEN Scanner

formiatului de nichel sau paladiu depus pe cărbune activ) conduce la acid dehidroabietic.



Reten *Pinantren* *Acid dehidroabietic*

Acesta din urmă conține un inel aromatic care este stabil la autooxidare.

Dintre acizii rezinici cei care se autooxidează mai ușor sînt acizii de tip abietic, deoarece conțin două duble legături conjugate. Acizii de tip dextropimaric care conțin două duble legături izolate și acizii hidrogenați care au o singură legătură dublă nu se oxidează practic de loc.

Autooxidarea are o fază de inducție, una de oxidare rapidă și o fază de încetinire și oprire, așa cum a rezultat din studiul vitezei de fixare a oxigenului la presiune constantă de către acidul abietic în prezența abietatului de cobalt, care catalizează oxidare dar nu schimbă alura fenomenului (fig. 6.5). Fenomenul esențial în autooxidare este formarea

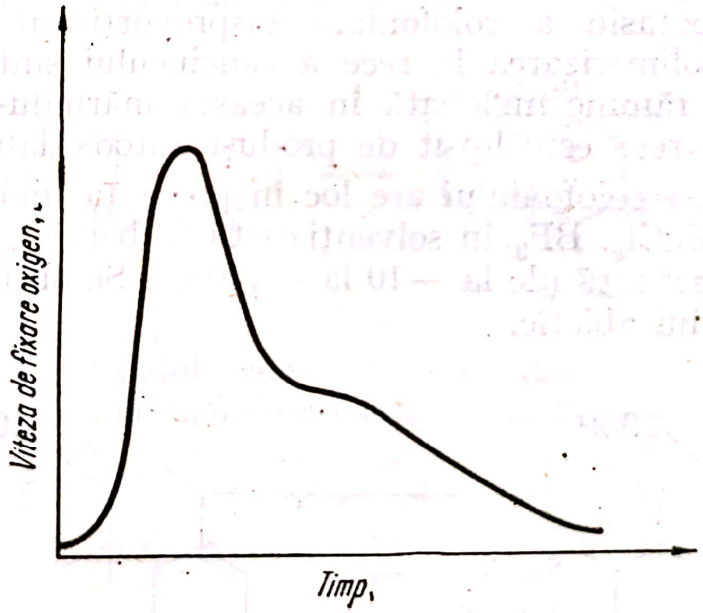


Fig. 6.5. Cinetica absorbției oxigenului de acidul abietic.

de peroxizi prin reacții în lanț, care se descompun și dau radicali liberi sau produse finale de oxidare.

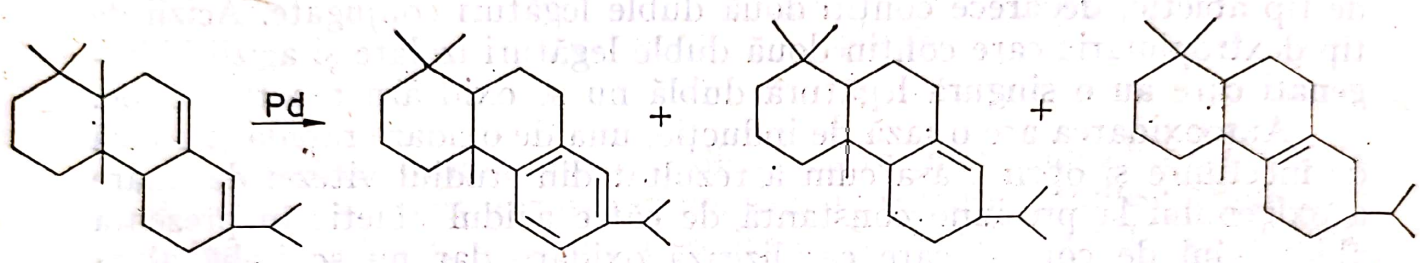
Rășina de conifere învechită sau cea provenită din cioate conține o cantitate importantă de produse de autooxidare, care nu mai sînt

Scanned with OKEN Scanner

solubile în benzină și se pot extrage cu alcooli inferiori din rezidiile rămase după separarea colofoniului.

Colofoniul oxidat este folosit ca înlocuitor de șelac în lacuri pentru mobilă. El conține, de obicei, o serie de produse fenolice.

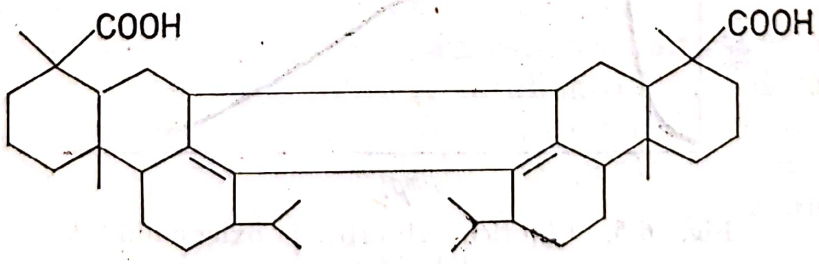
O metodă interesantă de acționare asupra colofoniului este disproporționarea acestuia care are loc prin cataliză (în pat fix sau pat fluidizat) în prezența paladiului depus pe cărbune activ sau a paladiului activat cu radiu [93]. În acest procedeu hidrogenul rezultat din dehidrogenarea parțială a acizilor de tip abietic se folosește în stare născîndă în însăși masa de reacție la hidrogenarea unei alte părți de acizi de tip abietic din masa care trece peste catalizator. În final se obține un amestec de acid dehidro și dihidroabietic, conținutul în acizi de tip abietic coborînd sub 1%.



Acid abietic *Acid dehidroabietic* *Acizi dihidroabietici*

Sarea de potasiu a colofoniului disproporționat este utilizat ca emulgator la polimerizarea la rece a cauciucului sintetic butadien—α metilstiren și rămîne înglobată în aceasta mărindu-i stabilitatea la îmbătrînire deoarece este lipsit de produși autooxidabili.

Polimerizarea colofoniului are loc în prezența unor catalizatori ca H_2SO_4; $SnCl_4$, $ZnCl_2$, BF_3, în solvenți ca CCl_4, benzen, toluen, benzină, la temperatură scăzută (de la —10 la +100°C). Se obțin dimeri și chiar trimeri ai acidului abietic.

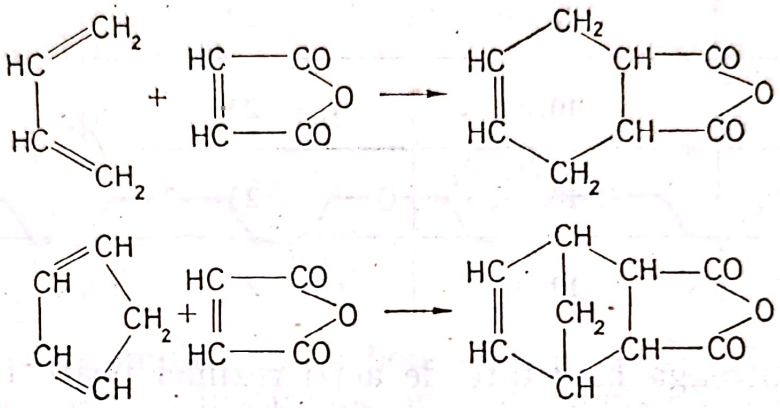


Rășinile tip POLYPALE sînt produse prin acest procedeu și sînt utilizate la producerea cernelurilor poligrafice. Ele au un punct de înmuiere de 90—100°C și nu au nici o tendință de cristalizare ca mulți dintre derivații de colofoniu.

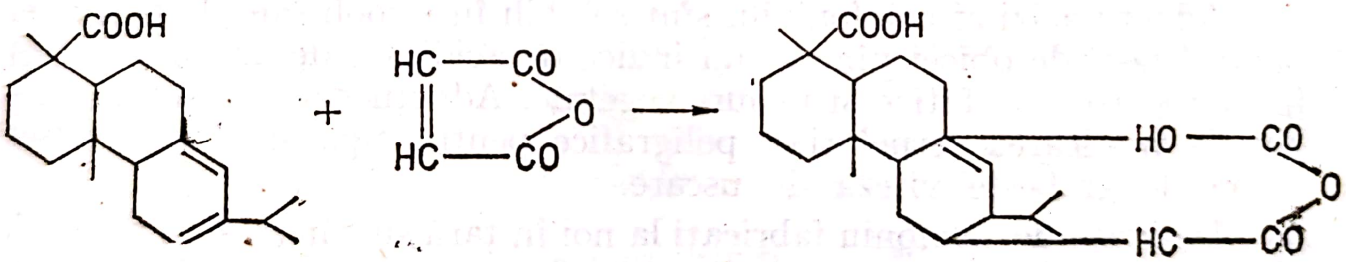
Scanned with OKEN Scanner

Colofoniul se condensează cu numeroase alte substanțe (fenolialchidice). Importanță industrială foarte mare au însă produsele de condensare ale colofoniului cu rășinile fenolice (v. cap. 7).

O serie întreagă de derivați se obțin prin reacția anhidridei maleice cu colofoniul. Anhidrida maleică reacționează foarte ușor cu compuși avînd legături duble conjugate — reacția denumită DIELS-ALDER sau sinteză dien. Astfel anhidrida maleică dă cu butadiena anhidrida acidului tetrahidroftalic, cu ciclopentadienă dă anhidrida 3,6-endometilentetrahidroftalică:



Acidul levopimaric se combină ușor cu anhidrida maleică chiar la teperatura obișnuită, dînd un compus care este în același timp și anhidridă și acid:



Acidul abietic și acidul neoabietic se combină cu anhidrida maleică la 180°C—210°C, dînd aceiași combinație ca și acidul levopimaric. Acest fenomen se explică prin faptul că la această temperatură acizii abietici și neoabietici se izomerizează parțial, dînd un amestec care conține și puțin acid levopimaric. Pe măsura consumării lui în reacția cu anhidrida maleică, el se reface în dauna celorlalți doi acizi pînă la dispariția lor. Dubla legătură existentă în acest produs este foarte puțin reactivă (nu adiționează nici brom). Creșterea punctului de înmuiere a colofoniului maleinizat realizată astfel este mare — de obicei de 25°C față de colofoniul dela care s-a pornit. Colofoniul maleinizat acid se folosește și ca atare în lacuri solubile în alcool, și în cerneluri flexografice dar deobicei este esterificat cu glicerină și pentaeritrită (deobicei în exces de 5—10%

Scanned with OKEN Scanner

față de raportul molar). Produsul esterificat se poate obține și tratînd colofoniul esterificat cu anhidridă maleică. Punctul de înmuiere al rășinii obținute depinde de caracterul colofoniului utilizat și în al doilea rînd de cantitatea de anhidridă maleică utilizată (tabelul 6.3).

Tabelul 6.3. **Influența conținutului de anhidridă maleică** [69]

Anhidrida maleică față de colofoniu, %	Pentaeritrită, %	Indice de aciditate, mg KOH/g	Punct de înmuiere °C
3	10	23	123
5	10	23	129
6	10	23	134
9	10	21	152

Teoretic, întreaga cantitate de acizi rezinici poate fi aductată cu anhidridă maleică dar în practică se utilizează numai 10—15% anhidrida maleică față de un maxim teoretic de 25 %. La esterificare cu glicerină sau cu pentaeritrită există pericol de gelifiere, deoarece ambii reactanți sînt cel puțin trifuncționali.

Aducții acizi ai colofoniului sînt solubili în alcooli sau glicoli iar cei neutralizați (de obicei pînă la un indice de aciditate de 25 mg KOH/g) în hidrocarburi alifatice și uleiuri vegetale. Aducții neutralizați se folosesc la fabricarea cernelurilor poligrafice pentru tipar înalt sau offset cărora le grăbește viteza de uscare.

Derivații de colofoniu fabricați la noi în țară sînt înscriși în anexa 7.

6.3. DERIVAȚII CELULOZICI

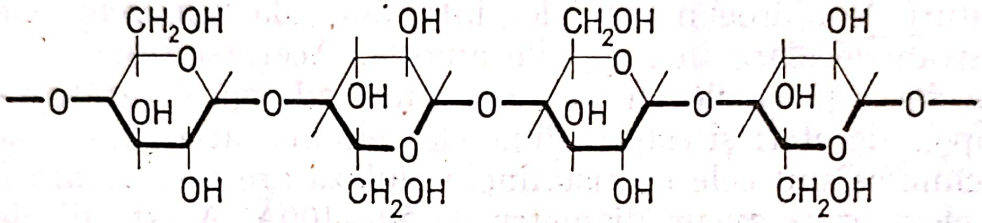
6.3.1. CELULOZA

Principalul constituent al pereților celulelor țesuturilor vegetale superioare (fanerogame) este celuloza. Ea există și în țesutul unor vegetale inferioare. În afară de celuloză în aceste țesuturi se găsesc substanțe cu compoziție apropiată ca lignina (polimer cu masă moleculară de 10—20 000), hemicelulozele (celuloza cu masă moleculară scăzută și polizaharide), pectine (acid pectic, pectină și protopatine). Purificarea celulozei de aceste produse apropiate ca structură este dificilă.

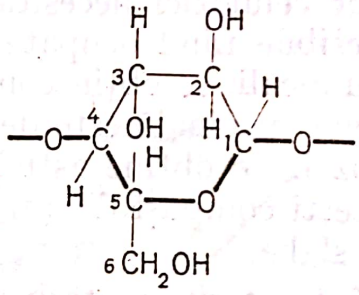
Scanned with OKEN Scanner

Celuloza este o polizaharidă un alcool polihidroxilic cu formula brută ($C_6H_{10}O_5$).

Structura celulozei a fost cercetată prin diferite metode fizico-chimice și ea este considerată astăzi ca formată dintr-un lanț omogen fără ramificații laterale de β-*d*-glucoze legate între ele prin legături α—1,4—glicozidice. Ciclul de glucoză conține trei grupe hidroxilice, una primară și două secundare. Fiecare unitate de glucoză are o structură sub formă de scaun, astfel încît funcțiile hidroxilice sînt localizate între două plane paralele și în afară cărora sînt situate legături hidrocarbonate. Această structură provoacă asocieri laterale ale lanțurilor celulozice între grupele hidroxilice prin legături de hidrogen și explică insolubilitatea ei în apă:

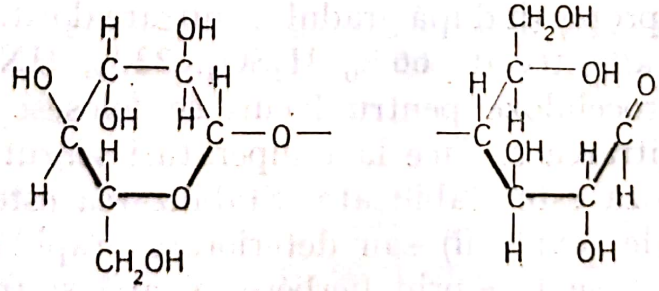


Numărarea atomului de carbon se face de la atomul aflat legat de doi atomi de oxigen în direcție opusă pe inel și terminînd cu atomul de C al grupei CH_2OH.



Cele trei grupări hidroxilice au proprietăți diferite acide în ordinea 2,3 și 6.

Unitățile terminale ale lanțului celulozic sînt de două tipuri, una care conține o grupă semiacetal (respectiv o aldehidă potențială), și alta care are patru grupe hidroxilice:



Masa moleculară a diferitelor tipuri de celuloză și chiar a derivaților este greu de determinat deoarece au loc ușoare depolimerizări.

Se arată în literatură [90, 92] că ordinul de mărime al gradului de polimerizare este de 3—4 000 la celuloză din lemn și peste 4 000 la cea din bumbac (respectiv masă moleculară de 400 000—700 000). Celuloza din lemn are o distribuție mai largă a masei moleculare decît aceea din bumbac. Celuloza este o macromoleculă parțial microcristalină. Proporția de cristalite și orientarea lor depinde de tipul de celuloză și poate fi modificată ca urmare a diferitelor tratamente fizice și chimice. Celuloza purificată (de lemn, bumbac) are 69—71% cristalinitate, celuloza mercerizată 48 % iar vîscoza 38—40 % [90].

Majoritatea funcțiilor hidroxilice ale lanțului celulozic sînt legate prin legături de hidrogen mai ales intermoleculare în regiunile cristaline și intramoleculare în regiunile amorfe. Aceleași tipuri de legături apar și la derivații celulozici, la care se mai adaugă și legături dipolare între grupele de eteri și esteri. Punctele cele mai accesibile atacului cu produse chimice sînt cele necristaline. Celuloza are o structură fibroasă. Fibrilele elementare au un diametru de 50—100Å. Aceste fibrile conțin ghemuri de micelii. Această structură care conduce la o suprafață foarte mare de contact de circa 250 m^2/g, ușurează pătrunderea substanțelor chimice în pereții fibrelor de celuloză.

Fabricarea derivaților celulozici necesită reacții cu grupele hidroxilice care sînt greu accesibile fiind ocupate prin legături de hidrogen. Prin tratarea cu acizi sau alcalii se obțin compuși de adiție ai celulozei în care legătura de hidrogen originală este desfăcută și înlocuită cu una cu acest solvent al celulozei. Se obține astfel aproape o legare chimică între solvent și solvit. Acești compuși de adiție pot fi considerați ca un sistem de acizi sau baze slabe.

Derivații celulozei sînt esterii și eterii celulozei. Principalii esteri ai celulozei sînt nitrații, acetații, butiratii, aceto-butiratii, propionații, formiații, fosfații etc. iar principalii eteri sînt metil, etil, metilhidroxietil, etilhidroxietil, carboximetil, benzil eterii. Reacțiile principale de esterificare sînt nitrarea și acetilarea.

Nitrarea se face într-un mediu conținînd acid azotic, acid sulfuric și apă, în diferite proporții după gradul de nitrare dorit. Nitrarea maximă se obține cu un amestec de 66 % H_2SO_4, 22 % HNO_3 și 12 % H_2O. Pentru unele nitroceluloze pentru lacuri se folosesc rapoartele 61 %, 21 % și 18 %. Nitrarea se face la temperaturi scăzute (10°C) iar după nitrare nitroceluloza este stabilizată. Stabilizarea este necesară pentru a evita accidentele (explozii) sau deteriorarea rapidă a peliculelor de lacuri. Stabilizarea se face prin fierbere cu apă și tratament mecanic

Scanned with OKEN Scanner

sau prin adăugarea de baze organice slabe și are ca scop eliminarea urmelor de acizi liberi rămase în nitroceluloză și care catalizează hidroliza grupelor nitrice care oxidează nitroceluloza. În afară de aceasta nitroceluloza pentru lacuri poate fi depolimerizată prin tratarea cu alcalii

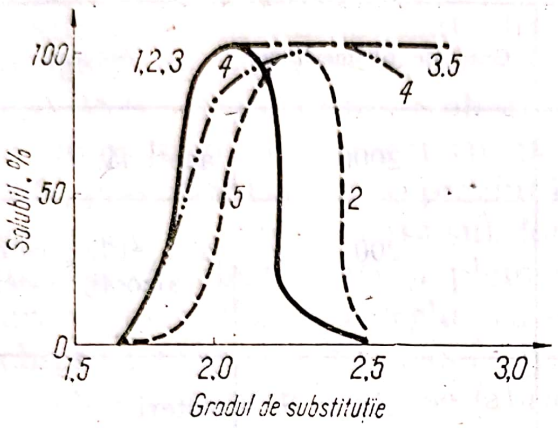


Fig. 6.6. Alungirea unei pelicule de 80μ de nitroceluloză în funcție de vîscozitatea acesteia.

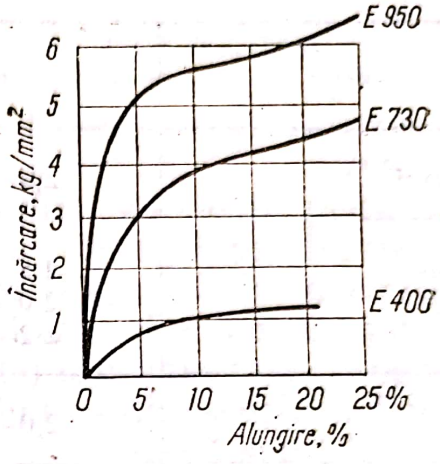


Fig. 6.8. Solubilitatea nitrocelulozei cu vîscozitate ridicată în funcție de gradul de substituție:

1 — alcool etilic; *2* — alcool metilic; *3* — acetonă; *4* — acetat etil; *5* — acetat octil.

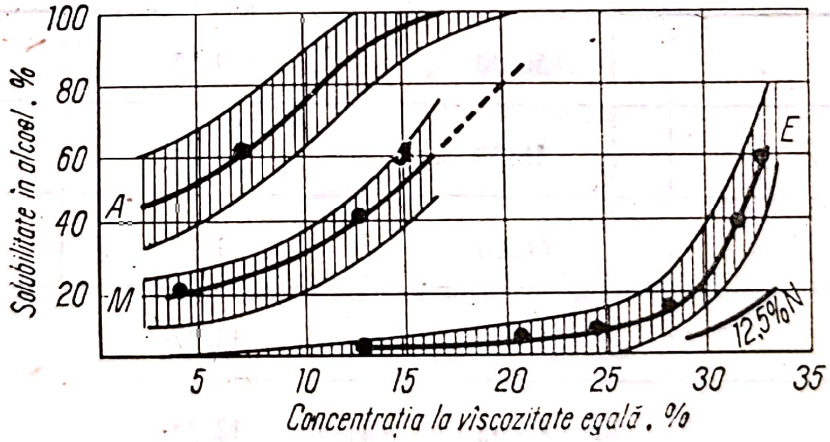


Fig. 6.7. Influența conținutului în azot și al masei moleculare asupra solubilității în alcool etilic

A = 10,5—11 % N; *M* = 11,2—11,7% N; *E* = 11,8—1,2%2N;

pentru a se obține produse care dau viscozități mai scăzute, respectiv la aceiași vîscozitate, lacuri cu un conținut mai ridicat în substanțe solide. Prin această depolimerizare scad însă unele proprietăți ale peliculelor în special alungirea și rezistența la degradare în timp (fig. 6.6).

Scanned with OKEN Scanner

Nitroceluloza pentru lacuri se clasifică după conținutul în azot, în solubilă în alcooli, intermediară și solubilă în esteri (fig. 6.7 și 6.8) și tabelele 6.4 și 6.5). Conținutul în azot al nitrocelulozei corespunde astfel:

Tabelul 6.4. **Tipurile de nitroceluloză** [90]

Utilizare	Grad de substituție	Grad de polimerizare	Solvenți
Explozivi	2,4—2,8	2000	acetonă
Vopsele	1,8—2,0 2,0—2,2 2,2—2,3	200	alc. etilic, esteri+ alcooli, esteri
Filme	2,0—2,3	500	esteri
Materiale plastice	1,9—2,0	500	alcool etilic

Tabelul 6.5. **Conținutul în azot al notrocelulozelor** [91]

Grad de substituție		Conținut în azot	
din 3 OH	%	%N	$\%NO_2$
1,50	50,00	9,15	30,05
1,75	58,33	10,18	33,42
2,00	66,66	11,11	36,49
2,25	75,00	11,97	39,30
2,50	83,33	12,75	41,88

la mononitrat 6.76 % N; la dinitrat 11,11 % N; la trinitrat 14,14 % N. Produsele utilizate curent sînt deci amestecuri de mono, di și chiar trinitrat. Nitrocelulozele pentru lacuri conțin, de obicei, 10,5—12,2 % N, acele solubile în alcool au conținut în azot la limita minimă (10,5—11,2) iar acele în esteri la cea maximă (11,8—12,2). Nitroceluloza solubilă în alcoli se folosește la producerea cernelurilor flexografice și a unor tipuri speciale de lacuri pentru mobilă. Nitroceluloza solubilă în esteri

Scanned with OKEN Scanner

este cea mai folosită la fabricarea lacurilor. Cea cu masă moleculară ridicată (nitroceluloza sus vîscoasă) se folosește pentru adezivi și lacuri foarte elastice (pentru piele, pînză, hîrtie). Nitroceluloza cu viscozitate medie se folosește la producerea lacurilor și vopselelor pentru metal a lacurilor combinate cu alte rășini sintetice și la lacurile pentru lemn. Nitroceluloza jos vîscoasă se folosește numai la producerea lacurilor pentru mobilă.

Nitroceluloza nu se poate livra ca atare deoarece poate exploada la atingere, de aceea se livrează fie umectată cu alcool 65 % nitroceluloză și 35 % alcool etilic, izobutilic sau *n*-butilic) cînd se prezintă sub forma unor fulgi albi umezi sau plastifiată (de obicei 82 % nitroceluloză și 18 % plastifiant) cînd se prezintă sub forma unor paiete, plăci, cilindri transparenți sau pigmentată sub forma unor paiete (chipsuri) care conțin nitroceluloză, plastifianți și pigment în proporții diferite depinzînd de natura pigmentului. Nitroceluloza solubilă în alcool se livrează sub formă de chipsuri (pigmentată) paiete (plastifiate) sau umectată. (Anexa 13). Nitroceluloza pentru lacuri se fabrică din linters (fire scurte de bumbac), care dă proprietăți mecanice maxime sau din celuloză sulfit foarte bine purificată.

Nitroceluloza se asociază în lacuri, fie cu plastifianți, fie cu diferite rășini sintetice pentru a i se îmbunătăți luciul, rezistența la intemperii, conținutul în substanțe solide. Ca plastifianți se folosesc ftalați, sebacați, adipați, fosfați, citrați, derivați ai acizilor grași, ulei de ricin. Prin plastifiere proprietățile peliculelor nitrocelulozice se schimbă rapid (fig. 6.9).

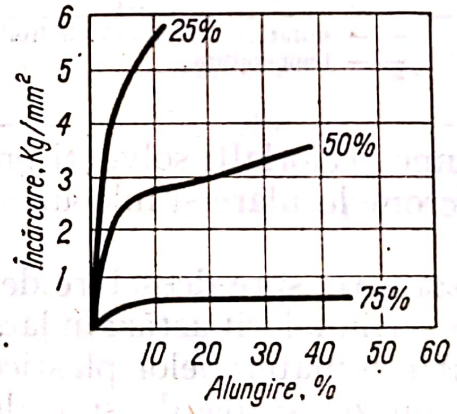


Fig. 6.9. Alungirea unei pelicule de 80μ de nitrocelnloză în funcție de conținutul de plastifiant.

Pînă la 25 % plastifiant schimbările nu sînt importante dar la 50% elasticitatea se dublează iar la 75 % plastifiant ea este maxim posibilă. Ca rășini sintetice se folosesc colofoniul esterificat, esterii maleici ai colofoniului, rășinile alchidice nesicative sau cele sicative medii sau slabe, rășinile acrilice sau metacrilice.

Scanned with OKEN Scanner

Nitroceluloza solubilă în esteri se solvă în esteri (acetat de metil, de etil, butil, amil, de eter etilic al etilenglicolului), cetone (acetonă, metiletilcetonă, metilizobutilcetonă, diacetonalcool) și se diluează foarte bine cu solvenți aromatici. Adaosurile de alcooli sînt indispensabile

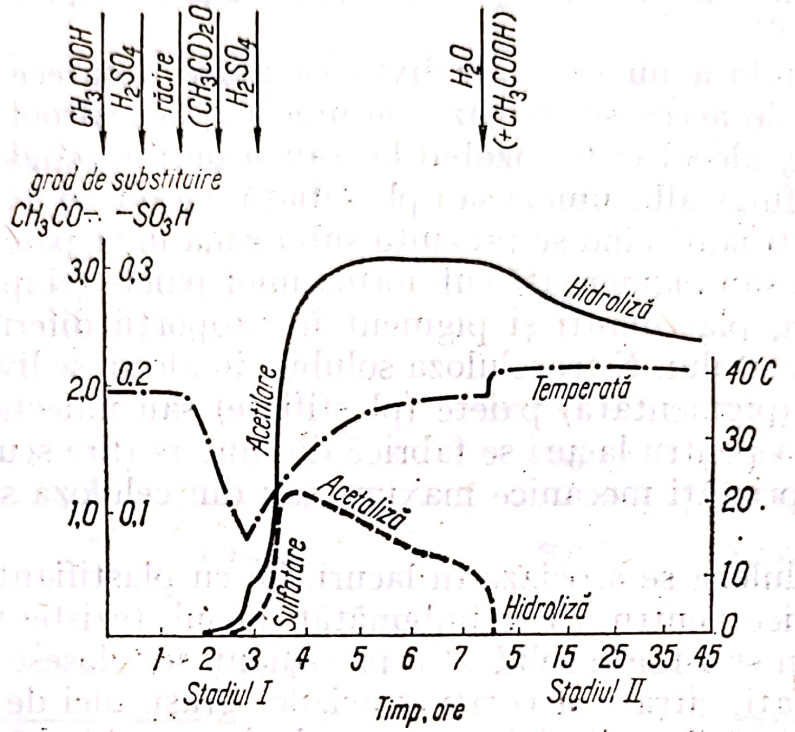


Fig. 6.10. Reacții care au loc în timpul formării acetatului de celuloză:

acetilare; hidroliză
— — sulfatare; acetoliză; hidroliză
— · — temperatură

deoarece ușurează acțiunea celorlalți solvenți producînd gonflarea, îndepărtarea lanțurilor macromoleculare și înlocuirea legăturilor de hidrogen ale nitrocelulozei.

Acetatul de celuloză care, spre deosebire de nitroceluloză, este neinflambabil este destul de puțin folosit astăzi în lacuri și vopsele și mai mult pentru producerea foliilor și materialelor plastice. La fabricarea acestuia structura fibrilară a celulozei se pierde spre deosebire de alți derivați ai celulozei. Pentru a se evita o esterificare neomogenă care ar provoca o proastă solubilitate a derivatului, celuloza este mai întîi acetilată complet la triacetat apoi parțial hidrolizată (fig. 6.10). Acetilarea se face cu anhidridă acetică în prezența unui catalizator acid și a unui diluant (acid acetic sau clorură de metilen). Tipurile de acetat de celuloză utilizate la producerea lacurilor au un conținut de acid acetic exprimat în acetil de 37,5 %; 38,5 % și 40,5 % și viscozități între 3 și 91 s (metoda cu tub de sticlă și bilă oțel).

Mult mai folosit decît acetatul de celuloză este esterul mixt acetobutiratul de celuloză care are o arie de solubilitate mai mare (fig. 6.11).

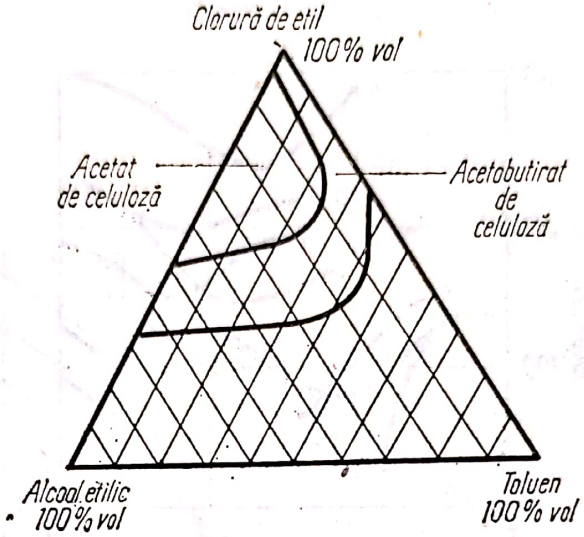


Fig. 6.11. Domeniul de solubilitate al soluțiilor de 6% acetat și acetobutirat de celuloză.

Această diferență de proprietăți — comparativ cu alți derivați celulozici — apare în alungirea specifică, duritatea, efortul de rupere (tabelul 6.6) și în punctele de înmuiere (fig. 6.12). Aceste proprietăți sînt întot-

Tabelul 6.6. **Proprietăți ale peliculelor anumitor derivați ai celulozei** [90]

Caracteristici	Nitroceluloză	Acetat celuloză	Etil-celuloză	Aceto-butirat celuloză	Aceto propionat celuloză
Greutate specifică	1,58	1,36	1,14	1,29	1,29
Efort de rupere daN/m²					
uscat	500—900	600—800	400—800	300—550	500—530
umed	450—800	450—800	325—650	250—480	400—425
Alungire, %					
uscat	10—28	7—10	10—40	3—12	4—18
umed	10—34	10—15	11—16	2—25	3—12
Duritate Sward % pe sticlă	90	78	71	78	76
Absorbție de apă % 21°C și 80% R.H.	1,0	4,9	2,0	1,0	1,5

Scanned with OKEN Scanner

deauna legate de gradul de substituție al celulozei (fig. 6.13). În totdeauna cînd gradul de substituție crește spre maxim (3,0) proprietățile revin trecînd printr-un maxim (sau minim), deoarece produsele complet sub-

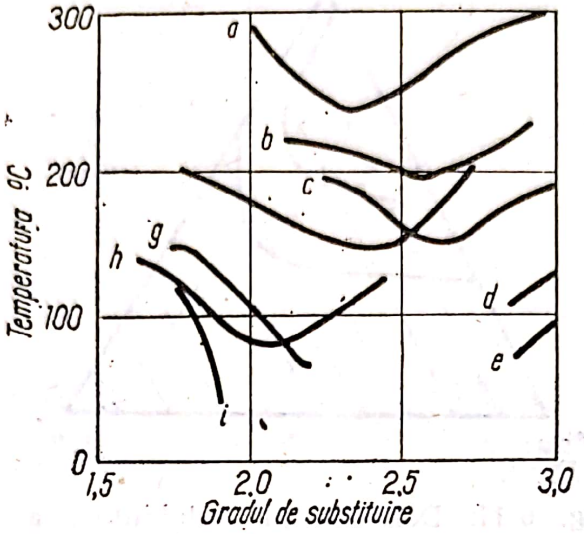


Fig. 6.12. Punctul de înmuiere al derivaților celulozei în funcție de gradul de substituire al grupelor hidroxilice:

a — acetat; *b* — propionat; *c* — butirat; *d* — valerianat; *e* — caproat; *f* — etil eter; *g* — butileter *h* — benzil eter; *i* — amileter.

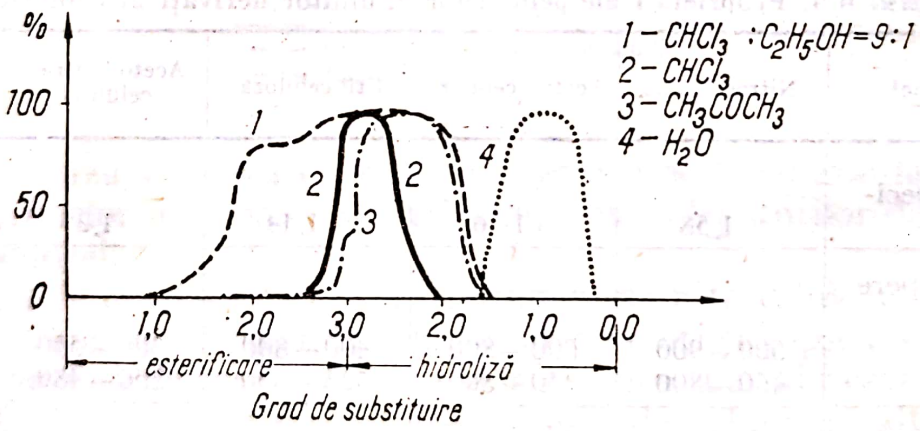


Fig. 6.13. Solubilitatea acetatului de celuloză în diferiți solvenți în funcție de gradul de substituire.

stituite au o solubilitate limitată predominînd natura substituenților — deci interacțiunile tip polimer. — polimer. La derivații celulozei grupele hidroxilice se liberează de legăturile de hidrogen ca urmare a substituției parțiale și apare solubilitatea în solvenți polari. Derivații trisubstituiți sînt, de obicei, solubili în solvenți nepolari. Se fabrică mai multe

Scanned with OKEN Scanner

tipuri de aceto-butirat de celuloză (fig. 6.14) [64]. Proprietățile lor variază astfel: cu creșterea conținutului în grupe acetil (respectiv scăderea grupelor butiril, crește rezistența la grăsimi, greutatea specifică, punctul de înmuiere, duritatea, elasticitatea. Cu creșterea conținutului în grupe

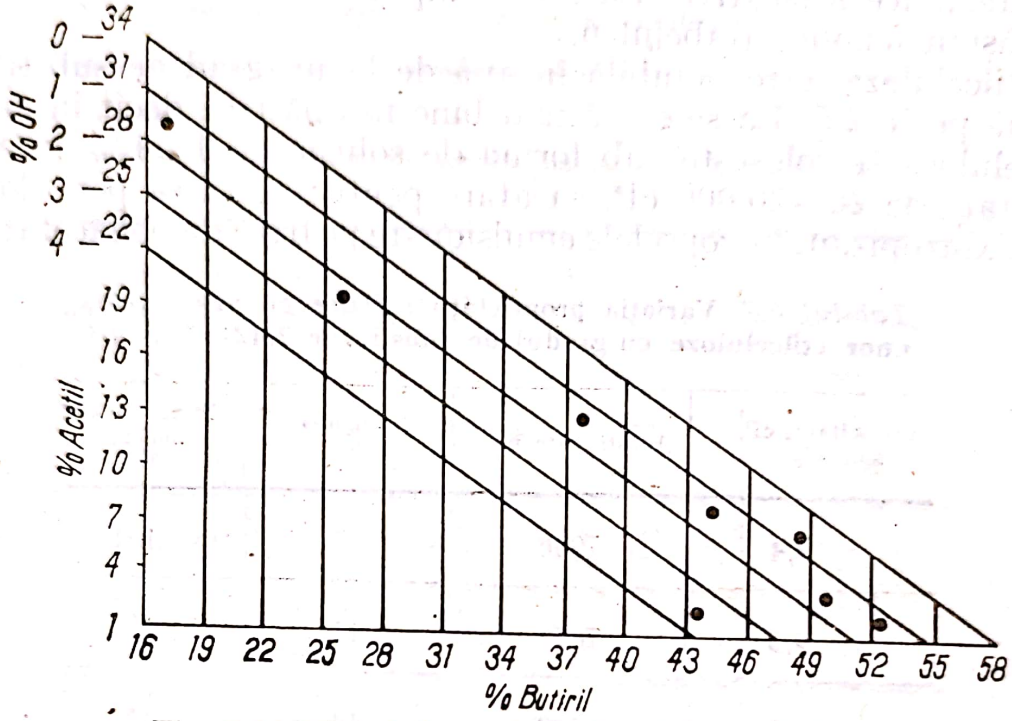


Fig. 6.14. Tipuri de acetobutirat de celuloză.

butiril (respectiv scăderea grupelor acetil) crește solubilitatea, toleranța la diluanți, compatibilitatea, flexibilitatea, rezistența la umiditate. La toate tipurile odată cu creșterea conținutului în grupe —OH crește solubilitatea în alcooli. Compatibilitatea acetobutiraților de celuloză cu rășini sintetice și plastifianți este mai bună decît aceea a acetaților de celuloză. Acetobutirații de celuloză se folosesc atît ca atare în lacuri pentru avioane, lacuri pentru hîrtie, lemn și aluminiu dar mai ales ca modificatori ai lacurilor acrilice, poliuretanice, poliesterice nesaturate.

6.3.2. ETERII CELULOZICI

Etilceluloza care este cel mai important eter al celulozei și se fabrică din alcaliceluloză cu clorură de etil la presiune. La maximum de substituție posibilă produsul conține 54,88 % grupe etoxil. Tipurile cele mai utilizate conțin 47,5—49,0 % grupe etoxil respectiv substituirea a 2,42—2,53 grupe OH. Ele se livrează în mai multe viscozități (de la 6 la 250 cP la o soluție de 5 % etilceluloză într-un amestec 8:2 toluen/alcooletilic). Etilceluloza se folosește în lacuri tixotrope, cerneluri serigrafice, lacuri

Scanned with OKEN Scanner

de supratipărire pentru hîrtie, la adezivi de topire și ca adaos pentru reducerea timpului de uscare al lacurilor.

Etilceluloza dă pelicule foarte flexibile atît la temperaturi foarte scăzute (—70°C) cît și în apropierea punctului de înmuiere. Totuși ea mai poate fi plastifiată cu pînă la 30 % uleiuri vegetale sau minerale, ftalați rășini alchidice nesicative. Ea este compatibilă cu derivații colofoniului și ai rășinii fenolice (tabelul 6.7).

Etilceluloza este solubilă în apă de la un grad de substituție de 1,0 pînă peste 2,6. Ea se solvă mai bine în apă rece decît în apă caldă. Metilceluloza se folosește sub formă de soluție de 1—4 % în apă cu o viscozitate de 20—20 000 cP, ca atare pentru vopsirea pereților sau ca adaos tixotropizant în vopselele emulsionate pe bază de poliacetat de vinil.

Tabelul 6.7. **Variația proprietăților fizice cu vîscozitatea unor etilceluloze cu gradul de substituție 2,42—2,53** [64]

Vîscozitate, cP, sol. 5%	Elasticitate psi	Alungirea %	Punct de înmuiere °C
7,4	7960	7	151
9,3	7670	11	151
10,3	8100	14	156
19,7	8250	16	156
42,5	8380	14	161
93,5	9100	25	167
199,0	9240	27	171
319,7	9380	24	170
785,3	9660	23	173
119,6	10800	25	172

Proprietăți superioare au însă hidroxialchilcelulozele (de ex. etilhidroxietilceluloză = EHEC, propilhidroximetilceluloza, etilhidroximetilceluloza etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Soluțiile acestora sînt mai stabile la depozitare (nu floculează (tabelul 6.8), EHEC, este solubilă și în hidrocarburi alifatice. Ea se folosește în cernelurile serigrafice mai ales pentru acele fluorescente. De asemenea, ea reduce flotarea pigmenților în vopsele alchidice sau de ulei.

Tabelul 6.8. **Temperatura de floculare a soluțiilor de 2% în apă a diferiților eteri ai celulozei** [90]

Compoziție derivat celulozic			Punct de floculare, °C
grupe metoxil, %	grupe hidroxietil, %	grupe hidroxipropil	
29—30	—	—	50
29	1	—	60
22—25	4—5	—	75—80
28—30	—	7—12	60
27—29	—	5,5—7,5	65
24—27	—	4—12	90

Alți eteri ai celulozei mai puțin utilizați în industria de lacuri sînt carboximetilceluloza și benzilceluloza.

6.4. ALTE PRODUSE NATURALE

6.4.1. ASFALTUL

Asfalturile sînt produse negre solide sau semisolide ai căror constituenți principali sînt bitumurile. Bitumurile sînt hidrocarburi naturale sau de origine termică care sînt complet solubile în CS_2.

Asfalturile naturale sînt cunoscute din antichitate și se mai folosesc și astăzi. Cel mai utilizat dintre acestea este Gilsonitul.

Asfalturile și bitumurile sintetice se obțin, de obicei, ca rezidii de distilare ale diferitelor produse petroliere, stearinei, gudroanelor de huilă sau lignină, acizilor grași sintetici. Ele se folosesc în afară de acoperirea șoselelor, străzilor și trotuarelor, în construcții la izolații și în industria

Scanned with OKEN Scanner

de lacuri și vopsele. Din punct de vedere chimic sînt produse foarte complexe cu mase moleculare între 350 și 5 000. Produsele cu masă moleculară mică au un raport C/H = 0,60...0,85 iar cele mari au C/H = 0,8...1,0 deci sînt mai aromatice. Ele mai conțin în cantități extreme de mici S, N, O și urme de metal (Ni, V).

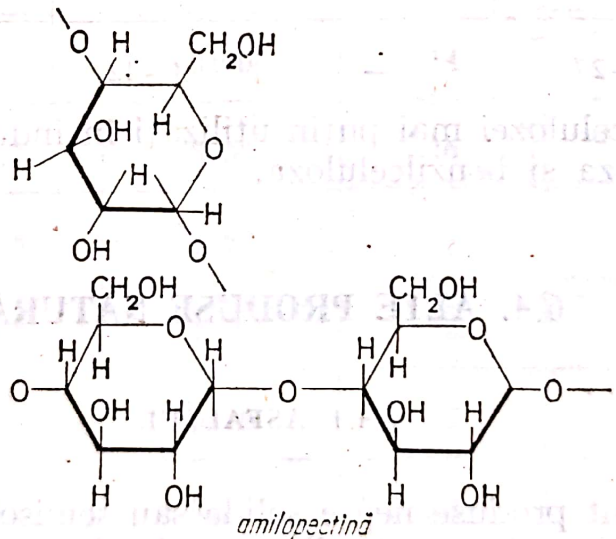
Bitumurile se modifică, de obicei, prin oxidare cu aer la 230—290°C cînd are loc o dehidrogenare și apoi reacții de condensare.

Prin fracționări s-au separat din bitumuri produse numite asfaltene (insolubile în alifatice) și altele numite maltene sau petrolene care cuprind produse ciclice.

Rezistența bitumurilor la apă și chimicale este deosebit de bună, de asemenea, ele umectează și aderă foarte bine pe diferite suporturi. Se utilizează fie ca topituri, fie ca emulsii, fie ca solvenți cînd pot fi combinate cu rășini sintetice și uleiuri vegetale. De asemenea, se folosesc și sub formă de masticuri.

6.4.2. AMIDONUL

Amidonul este un polimer compus din două fracțiuni una liniară care are o structură aproape identică cu a celulozei (singura deosebire este că unitățile de anhidroglucoză sînt legate între ele în poziția β-1,4 în loc de α-1,4) și una foarte ramificată (amilopectina). Ramificările sînt



date de legăturile unităților de anhidroglucoză în poziția α—1,6 pe lanțul principal unit în pozițiile β—1,4.

Spre deosebire de celuloză moleculele de amiloză tind să ia o configurație în spirală (cu diametrul de 13 Å) ori de cîte ori este posibil [64]. Cel mai bun solvent pentru amidon este apa. El este folosit ca adeziv la hîrtiile cretate pentru îmbunătățirea imprimabilității lor. De aseme-

Scanned with OKEN Scanner

nea, mai este folosit ca agent de gelifiere în cernelurile poligrafice.

El poate fi îmbunătățit prin modificare cu acizi, prin oxidare și prin formarea de derivați ca acetați sau hidroxietil eteri parțiali.

6.4.3. CAZEINA

Cazeina este un subprodus al laptelui și este constituit din proteine. Se obține prin coagulare din lapte cu ajutorul acizilor sulfuric sau clorhidric ($\not pH = 4,6$). Este formată din produse cu mase moleculare foarte diferite (predomină acele cu 75—100 000), ea are un caracter amfoter.

Cazeina se folosește în industria de lacuri și vopsele ca agent de emulsionare în nitrolacurile pentru piele, în vopselele emulsionate de ulei etc.

Scanned with OKEN Scanner

7

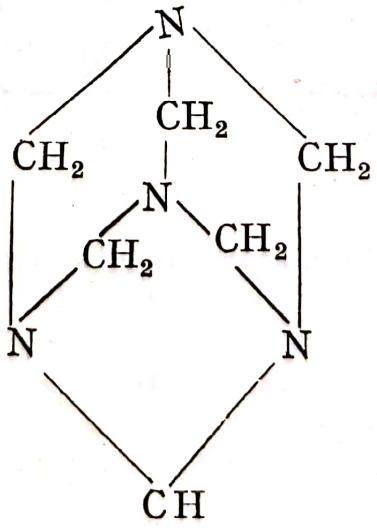
RĂȘINI SINTETICE DE POLICONDENSARE

7.1. RĂȘINI FENOLICE

7.1.1. GENERALITĂȚI

Răşinile fenolice fac parte din grupa mare a produselor de policondensare a formaldehidei.

Formaldehida mai formează produse de policondensare cu aminele (uree, melamină, benzoguanamină), cu amidele (paratoluensulfonamida, diciandiamida, guanidină), cu hidrocarburi aromate (naftalina xilenul), cu heterocicli (tiofen), cu cetonele, cu alte aldehide. Formaldehida se utilizează fie sub formă de soluție în apă de 37 % (stabilizată sau nu cu metanol), de paraformaldehidă care este un amestec de polioximetilenglicoli HO—(CH_2O) H unde $n = 8...100$ în concentrație de 91 % (în paiete) sau 95 %, de hexametilentetramină produs de condensare al formaldehidei cu amoniacul cum și de soluție în butanol cu apă (39,5—40,5 % CH_2O; 52—54 % butanol; 6,5—7,5 % apă).

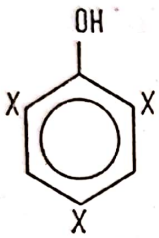
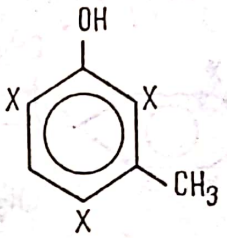
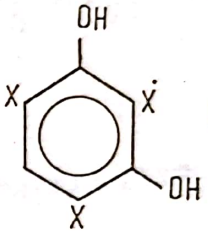


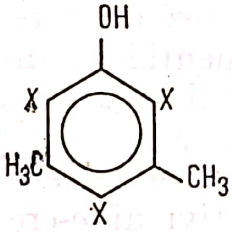
Formaldehida în soluție apoasă se comportă bifuncțional ca un metilen glicol $HOCO_2OH$.

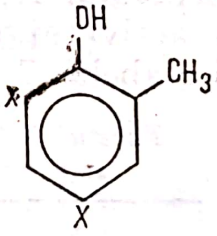
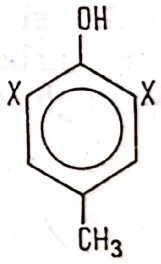
În mediu acid este un acceptor de electroni, adiționînd protoni sau combinații nucleofile, iar în mediu alcalin este un donator de electroni și adiționează combinații electrofile sau baze alcaline. În vederea policondensării toate formele de formaldehidă sînt aduse prin depolimerizări la studiul de formaldehidă monomer.

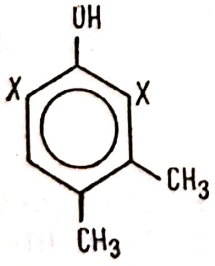
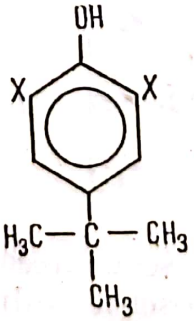
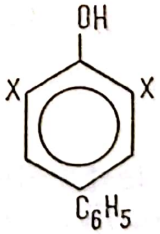
Fenolii au funcționalități diferite după structura lor. Fenolul este trifuncțional în pozițiile *orto* și *para* față de grupa activatoare hidroxil. Funcționalitatea fenolilor substituiți depinde de poziția substituentului. Dacă nici una din pozițiile *orto* și *para* nu sînt ocupate, fenolul rămîne trifuncțional, dacă sînt ocupate devine bifuncțional, monofuncțional sau inert.

Astfel trifuncționali sînt :

fenolul  ; metacrezolul  ; rezorcina  ;

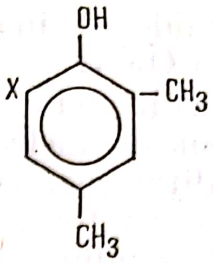
1,3,5-xilenolul 

Sînt bifuncționali *o*- și *p*-crezolul  

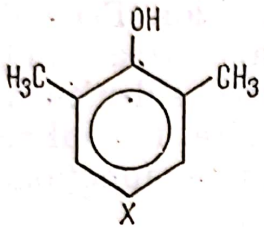
 ;  ; 

1, 3, 4 xilenolul *p*-terțbutilfenolul *p*-fenilfenolul

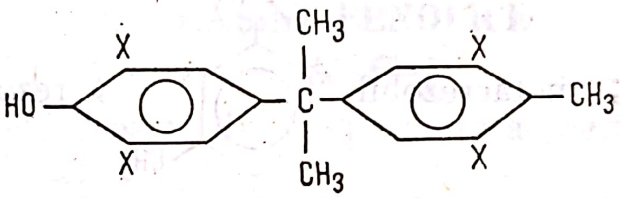
Sînt monofuncționali 1,2,4, și 1,2, 6-xilenolii



și



Există și produse cu funcționalitate mai ridicată ca de exemplu bisfenolul care este tetrafuncțional:



Activitatea atomilor de carbon (afinitatea de a reacționa cu formaldehida) este influențată de natura substituenților hidrocarbonați care o cresc (mai ales la substituenții aril) și de poziția sa (*orto* este mai reactiv decît *para*).

În ordinea crescîndă a activității pornind de la zero (C *meta*) avem carbonul activ al 1,2,6-xilenol, carbonii activi ai *o*-crezolului apoi ai *p*-crezolului și bisfenolului *A*, carbonul *para* și apoi carbonul *orto* al fenolului, carbonii activi ai *m*-crezolului, 1,3,5-xilenolului, rezorcinei și ai fluoroglucinei (tabelul 7.1).

Tabelul 7.1. **Reactivitatea fenolilor față de formaldehidă** [95]

Tipul de fenol	Reactivitate
Fenol	1
1,3,5, Xilenol	7,75
m-crezol	2,88
o-Crezol	0,76
p-Crezol	0,35
1, 2, 6, Xilenol	0,16

Rășinile fenolformaldehidice se utilizează în primul rînd la producerea prafurilor de presare cunoscute sub denumirea de bachelite și la producerea vopselelor. Ele sînt printre primele rășini sintetice cunos-

Scanned with OKEN Scanner

ență mai mică asupra mezomeriei legăturii duble vinilice decît Z, are mai ales efecte sterice.

În polimerizarea radicalică inițierea are loc prin activarea legăturii duble vinilice cu ajutorul inițiatorilor, a căldurii, a radiațiilor sau a ultrasunetelor.

Ca inițiatori se pot folosi substanțe care la o anumită temperatură formează radicali ca de exemplu peroxizi, hidroperoxizi, peracizi și azoderivați alifatici. Cantitatea de inițiator calculată la monomeri este de 0,02—1,0 %. Cei mai folosiți inițiatori sînt:

— peroxidul de benzoil $C_6H_5—CO—O—O—OC—C_6H_5$ care se livrează flegmatizat cu 25 % apă și care are o activitate optimă între 60 și 90°C;

— peroxidul de cumil $C_6H_5—C(CH_3)_2—O—O—C(CH_3)_2—C_6H_5$ care are o temperatură de înjumătățire mai ridicată decît a peroxidului de benzoil (117°C față de 72°C în soluție 0,2 m în benzen după 10 ore);

— hidroperoxidul de cumen $C_6H_5—C(CH_3)_2—O—OH$ care are o temperatură de înjumătățire și mai ridicată de 158°C;

— azoizobutironitrilul $CH_3—C(CH_3)(CN)—N=N—C(CH_3)(CN)—CH_3$ care la 35°C începe a da radicali și care se folosește, de obicei, în amestec cu peroxizi;

— diterțbutilperoxid $CH_3—C(CH_3)_2—O—O—C(CH_3)_2—CH_3$ care are o tempera-

Redactor : Ing. MARIANA GEORGESCU
Tehnoredactor : ELLY GORUN
Coperta : MIHAIL BOITOR

Bun de tipar : 13.I.1977. Coli de tipar : 23,50.
Tiraj : 1350 + 20+ 75. C.Z 678.5 : 541.6

Tiparul executat sub comanda
nr. 645 la
Întreprinderea Poligrafică
„13 Decembrie 1918"
str. Grigore Alexandrescu nr. 89—97
București,
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚA

Scopul acestei lucrări este de a realiza o introducere în principiile chimiei și tehnologiei polimerilor pentru pelicule și este destinată absolvenților facultăților de chimie și de inginerie chimică.

În ultimii ani dezvoltarea impetuoasă a industriei polimerilor din România și în cadrul acestora a polimerilor pentru pelicule a impus realizarea unei lucrări care să cuprindă principiile fundamentale de formare a acoperirilor organice, caracterizarea polimerilor pentru realizarea produselor peliculogene, metodele specifice de reticulare, noțiuni despre adeziunea la substrat și relația dintre structura macromoleculară și proprietățile peliculei obținute.

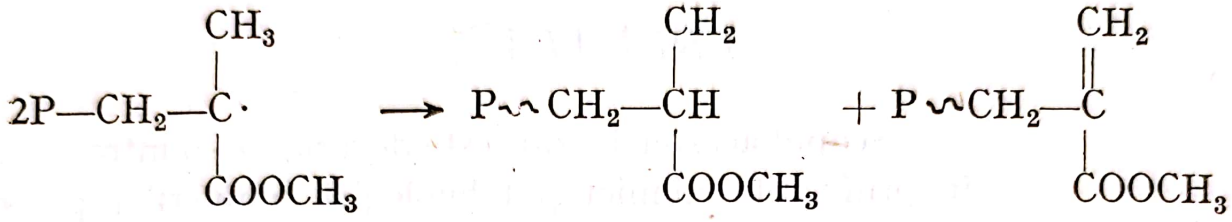
De asemenea, a fost necesară o trecere în revistă a polimerilor care se utilizează în produsele peliculogene, insistîndu-se mai ales asupra acelora mai puțin cunoscuți care formează astăzi baza de lucru a industriei moderne și aceea de pornire în dezvoltarea tehnologiilor și produselor necesare rezolvării problemelor puse în fața acestei importante ramuri industriale de industriile consumatoare.

Dezvoltarea acestora din urmă, nevoile specifice ale industriei moderne, ca de exemplu combaterea poluării mediului înconjurător, au schimbat orientarea industriei materialelor peliculogene de la polimerii clasici (alchidici, fenolici, aminici, nitrocelulozici) spre

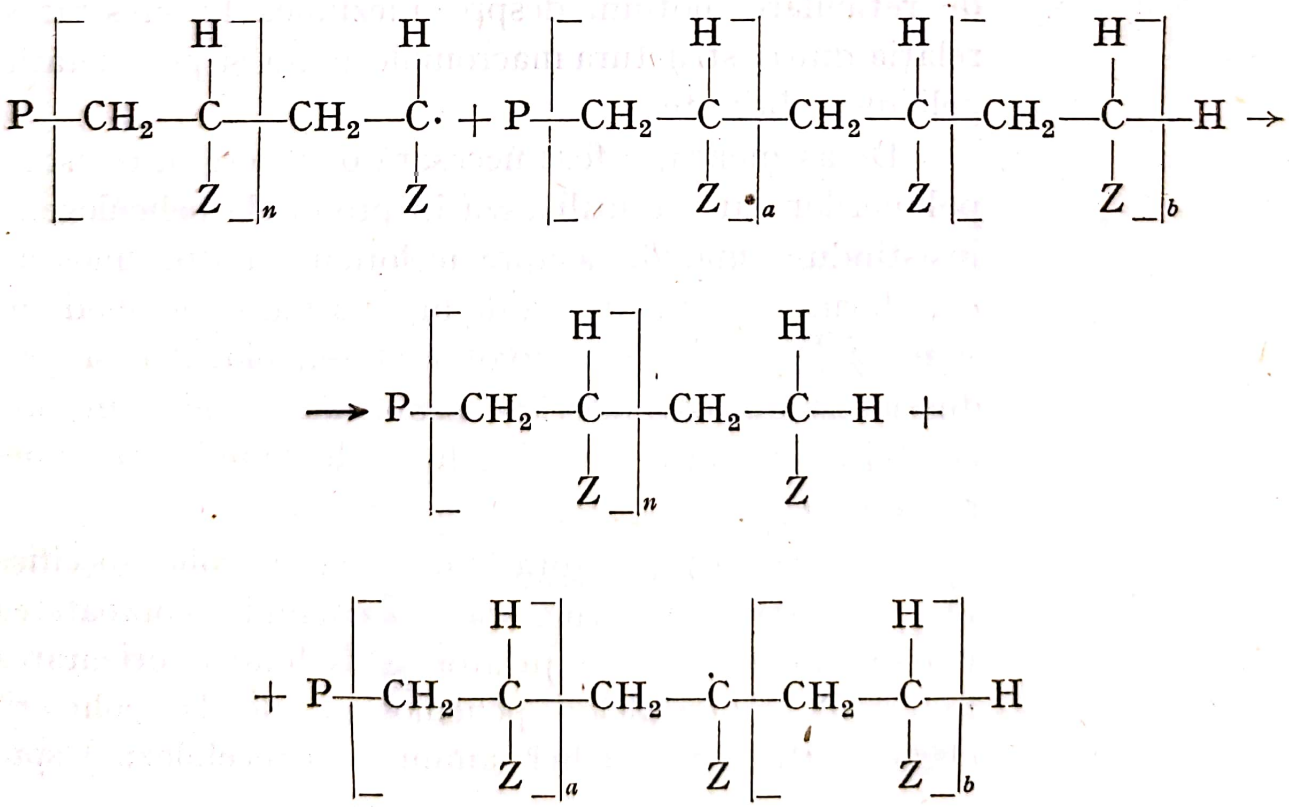
Scanned with OKEN Scanner

Întreruperea creșterii lanțului poate avea loc și prin combinarea cu un radical de inițiator sau prin disproporționare cînd se obțin produse cu o masă moleculară mai scăzută.

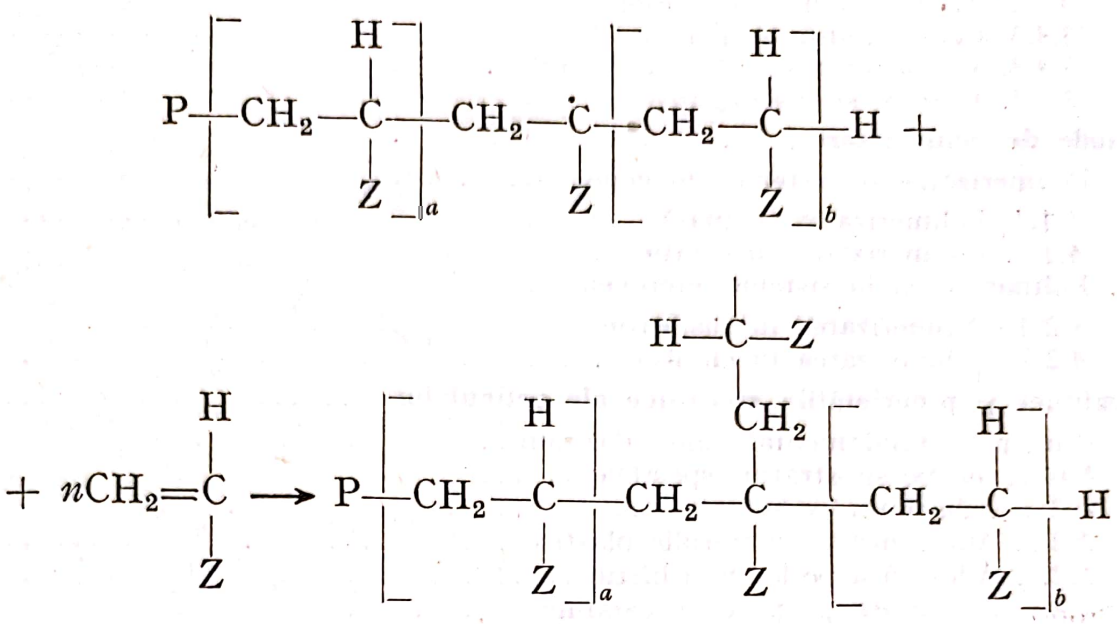
La polimerizarea radicală a metacrilatului de metil are loc mai ales (70—80 %) disproporționarea cînd se obține și o macromoleculă cu o terminare nesaturată.



În principiu se obțin astfel polimerii liniari dar în practică prin transferuri de catenă se obțin polimeri ramificați. Aceste transformări de lanț au loc cu substanțele existente în masa de reacție (altele decît monomerii) ca de exemplu solvenți, inițiatori, regulatori de catenă dar și între radicali și molecule dezactivate prin reacții de întrerupere a lanțului ca de exemplu:

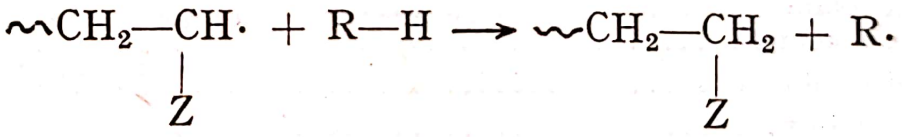


Noul macroradical format poate da polimeri ramificați:



Pentru evitarea formării de polimeri ramificați se micșorează temperatura de polimerizare sau în mod deliberat se folosesc substanțe străine cu o constantă de transfer de lanț mai ridicată (regulatori de catenă). Se folosesc mai ales derivații sulfului ca de ex. terț-dodecilmercaptanul, *n*-butilmercaptanul etc.

Reacția de transfer de catenă are loc prin atragerea atomului cel mai slab legat din substanța străină și trecerea lui în lanțul de polimer, substanța străină devenind la rîndul ei un radical care poate adiționa monomeri.



Prin transfer de lanț se obțin polimeri cu mase moleculare mai mici — viteza de consumare a monomerilor nu este schimbată dar gradul mediu de polimerizare este micșorat.

Constantele de trasfer de lanț ale unor substanțe definite de F l o r y ca raportul dintre constantele vitezei de transfer de lanț cu aceste substanțe și vitezei de propagare a lanțului sînt date în tabelul 10.7.

Constantele de transfer de lanț ale monomerilor au valori între 10^{-5} și 10^{-4} deci nu prezintă o problemă în mod normal pentru limitarea masei moleculare a polimerului (tabel 10.8).

Scanned with OKEN Scanner

3.4.2. Termodinamica soluțiilor de polimeri 71
3.4.3. Compatibilitatea polimerilor 73
3.4.4. Vîscozitatea soluțiilor diluate 74
3.4.5. Difuzia și vîscozitatea 75
4. Metode de polimerizare 81
4.1. Polimerizarea în sisteme omogene 81
4.1.1. Polimerizarea în masă 82
4.1.2. Polimerizarea în soluție 82
4.2. Polimerizarea în sisteme eterogen 83
4.2.1. Polimerizarea în suspensie 83
4.2.2. Polimerizarea în emulsie 84
5. Adeziunea și proprietățile mecanice ale peliculelor 86
5.1. Principiile fundamentale ale adeziunii 86
5.2. Adeziunea pe substraturi specifice 88
5.2.1. Adeziunea pe metale 89
5.2.2. Adeziunea pe materiale plastice 90
5.2.3. Adeziunea pe lemn și hîrtie 90
5.2.4. Adeziunea pe produse ceramice 91
5.3. Proprietățile viscoelastice ale peliculelor 91
5.3.1. Proprietăți mecanice 92
5.3.2. Temperatura de tranziție cristalină 93
5.3.3. Stressul, efortul și modulul 93
5.4. Influența structurii asupra proprietăților mecanice ale acoperirilor 95
6. Produse naturale și derivații acestora 97
6.1. Cauciucul și derivații săi 97
6.1.1. Cauciucul ciclizat 98
6.1.2. Cauciucul clorurat 99
6.2. Rășini naturale 103
6.2.1. Șelacul 103
6.2.2. Damarul 103
6.2.3. Copalul 104
6.2.4. Colofoniul 104
6.3. Derivații celulozici 112
6.3.1. Celuloza 112
6.3.2. Eterii celulozici 121
6.4. Alte produse naturaîe 123
6.4.1. Asfaltul 123
6.4.2. Amidonul 124
6.4.3. Cazeina 125
7. Rășini sintetice de policondensare 126
7.1. Rășini fenolice 126
7.1.1. Generalități 126
7.1.2. Tipuri de rășini fenolice 138
7.1.3. Rășini fenolice pentru lacuri 139
7.2. Rășini amino- și amido-formaldehidice 151
7.2.1. Rășini de uree-formaldehidă 151
7.2.2. Rășini ale esterilor acidului carbamidic 155
7.2.3. Rășini melaminoformaldehidice 156
7.2.4. Alte rășini triazinice 161
7.2.5. Rășini din sulfonamide și anilină 161

Scanned with OKEN Scanner

7.3. Rășini din hidrocarburi arcmate și formaldehidă 162
7.4. Rășini poliesterice 163
7.4.1. Materii prime pentru sinteza rășinilor poliesterice 164
7.4.2. Rășini alchidice 168
7.4.3. Rășini poliesterice nesaturate 184
7.4.4. Policarbonați 195
7.4.5. Pcliesteri din aducți Diels-Alder 195
7.5. Rășini aldehidice și cetonice 196
7.6. Rășini poliamidice 199
7.6.1. Acizi grași dimerizați 200
7.6.2. Poliamide termoplastice 203
7.6.3. Poliaminoamide 204
7..7. Alte rășini de policondensare 206
7.7.1. Rășini poliimidice 206
7.7.2. Polihidantoine 209
7.7.3. Polimeri cu sulf 210
7.7.4. Polispirani 211
7.7.5. Polieteri clorurați 212
7.7.6. Derivați clorurați ai difenilului 212
7.7.7. Polimeri arcmatici 212

8. Rășini sintetice de poliadiție 214

8.1. Rășini poliuretanice 214
8.1.1. Generalități 214
8.1.2. Materii prime pentru peliculele pcliuretanice 215
8.1.3. Reacții de formare ale poliuretanilor 229
8.2. Rășini epoxidice 235
8.2.1. Sinteza rășinilcr epoxidice care conțin gruparea glicidil 236
8.2.2. Sinteza rășinilcr epoxidice prin oxidarea clefinelcr sau din cloracetili 242
8.2.3. Proprietățile rășinilcr epoxidice 245
8.2.4. Întărirea rășinilcr epcxidice 248

9. Rășini solubile în apă 263

9.1. Generalități 263
9.2. Rășini sintetice de pcliccndensare solubile în apă 264
9.2.1. Rășini aminice 264
9.2.2. Rășini fenolice 268
9.2.3. Rășini alchidice și pcliesterice 270
9. 3. Rășini de poliadiție sclubile în apă 277
9.3.1. Uleiuri maleinizate 277
9.3.2. Rășini epoxidice 278
9.3.3. Rășini pcliuretanice 279
9.4. Rășini de pclimerizare sclubile în apă 279

10. Rășini sintetice de polimerizare 281

10.1. Etilene substituite 282
10.2. Materii prime și procese 285
10.3. Forma de prezentare a pclimerilor vinilici în peliculogene 289

Scanned with OKEN Scanner

tuenții pot fi clasificați astfel [97] din punctul de vedere al capacității de reacție.

$$-C_6H_5 > -CH=CH_2 > -CO-CH_3 > -CN > -CONH_2 > -$$

$$-COOR > -Cl > -CH_2X > -OOCH_3 > -OR$$

La copolimerizare monomerii reactivi se copolimerizează mai rapid, amestecul de monomeri sărăcindu-se în ei. Dn această cauză, copolimerul obținut are compoziții diferite de-a lungul copolimerizării. Pentru obținerea unor copolimeri cu o compoziție mai constantă se procedează la sinteză prin adaosuri la intervale regulate a unor amestecuri de monomeri cu compoziție diferită, cu un conținut mai ridicat din monomerul mai reactiv și mai scăzut sau deloc din monomerul mai puțin reactiv.

Polimerizarea derivaților acrilici se poate face în masă (în absența oricărui solvent), în suspensie (în prezența unui nesolvent — polimerizarea avînd loc în faza de monomer), în emulsie (în prezența unui nesolvent, de obicei, apa și a unui inițiator solubil în acest nesolvent), în soluție (într-un solvent atît al monomerilor cît și al polimerilor), de precipitare (într-un nesolvent).

Polimerizarea în masă se folosește mai ales pentru obținerea plăcilor de mase plastice (de ex. metacrilatul de metil) și a maselor dentare, polimerizarea în suspensie se folosește mai ales pentru mase de injecție sau de presare, polimerizarea în emulsie pentru elastomeri, auxiliari textili, pielărie și hîrtie, adezivi și vopsele emulsionate, polimerizarea în soluție pentru fibre sintetice și mai ales pentru lacuri și vopsele iar polimerizarea de precipitare tot pentru fibre sintetice.

Din punctul de vedere al monomerului predominant se realizează polimeri pe bază de acid acrilic, pe bază de acrilonitril, pe bază de acrilamidă și pe bază de acrilați.

Pentru domeniul lacurilor și vopselelor, adezivilor auxiliarilor textili și pielărie copolimerii esterilor metacrilici sînt cei mai importanți.

Rășinile acrilice pot fi clasificate și din punctul de vedere al compoziției în rășini termoplastice fără grupe reactive și rășini reactive (sau termoreactive).

Ca rășini termoplastice care formează pelicule prin evaporarea solventului sau coalescență (în cazul emulsiilor) se folosesc fie homopolimeri, fie copolimeri care provin din amestecuri de monomeri care pot fi la rîndul lor în monomeri ce dau polimerului proprietăți de rigitate, duritate și monomeri care dau polimeri cu elsticitate și flexibilitate ridicată.

Din prima categorie fac parte metacrilatul de metil, stirenul, acrilatul de metil iar (met) acrilatul de fenil, de ciclohexil iar din a doua

Scanned with OKEN Scanner

categorie metacrilații de etil, de *n*- și izopropil, de *n*- și izobutil, de 2-etilhexil sau octil (tabelul 10.4) Schimbărie în proprietățile polimerilor acrilici cu natura grupei alchil a esterului este dată și de temperatura de tranziție vitroasă a homopolimerilor (tabelele 10.9 și 10.10 și fig 10.4).

Tabelul 10.9. **Efectul grupei alchil unor proprietăți ale polimerilor acrilici [101]**

Homopolimer din	Rezistență la alungire psi	% alungire la rupere
Metacrilat de metil	10 500	1
Metacrilat de etil	5 400	25
Metacrilat de *n*-butil	500	300
Acrilat metil	1 005	750
Acrilat etil	33	1 800
Acrilat *n*-butil	3	2 000

Tabelul 10.10 **Temperatura de tranziție vitroasă a unor homopolimeri [101]**

Monomer	T_g, °ψ	Monomer	T_g, °C
Acrilat metil	8	Metacrilat metil	105
Acrilat etil	−22	Metacrilat etil	65
Acrilat *i*-propil	− 5	Metacrilat *i*-propil	81
Acrilat *n*-butil	−54	Metacrilat *n*-butil	20
Acrilat *t*-butil	41	Metacrilat *t*-butil	107
Acrilat 2-etilhexil	−85	Metacrilat *n*-hexil	− 5
Acrilat ciclohexil	− 15	Metacrilat lauril	−65
Acrilonitril	96	Metacrilat fenil	110
Stiren	100	Metacrilat ciclohexil	66
		Metacrilat 2-hidroxietil	55
		Metacrilat hidroxipropil	26

Temperatura de tranziție vitroasă a copolimerilor (T_g) se calculează prin ecuația:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{G_1}{T_{g1}} + \frac{G_2}{T_{g2}} + \text{——} + \frac{G_n}{T_{gn}} + \text{——}$$

unde T_{g1}, T_{g2},——T_{gn}, sînt temperaturile, în °K, a homopolimerilor iar G_1, G_2——G_n sînt greutățile procentuale din monomerii respectivi existente în copolimer.

Temperatura de tranziție vitroasă dă informații importante în legătură cu copolimeri care pot fi realizați pentru anumite scopuri. Dar și alte proprietăți intervin. Se poate vedea din tabelul 10.11 și fig. 10.5

Scanned with OKEN Scanner

elastice sau dure și rigide. Prin diverse combinații se pot realiza cerințele acoperirilor pentru industrie sau construcții. Durabilitatea unei acoperiri este determinată, în primul rînd, de către schimbările care au loc în materialul de formare a peliculei, în condițiile respective de exploatare. În cazul acoperirilor pigmentate, pigmentul asigură culoarea și opacitatea și totodată contribuie la duritate. În multe cazuri pigmentul conferă protecție împotriva degradării materialului de formare a peliculei de către razele ultraviolete. În acoperiri care conțin pigmenți bazici, ca de exemplu oxid de zinc, are loc o reacție chimică dintre pigment și componentele acide ale materialului de formare a peliculei. Această reacție duce la formarea unor săpunuri metalice, care au, la rîndul lor, o influență asupra propietăților fizice ale acoperirilor. În general însă, în majoritatea acoperirilor au loc schimbări minore ale pigmentului pe durata vieții acestora. Spre deosebire, materialul de formare sau liantul pigmentului este într-o stare de continuă schimbare, începînd cu data de aplicare a vopselei pînă la data de revopsire, ca urmare a deteriorării peliculei, astfel că viteza de schimbare a liantului în condițiile de exploatare a peliculei determină viabilitatea acoperirii.

1.2. METODE DE FORMARE A PELICULELOR

În general sînt cunoscute trei metode în care materialul de formare a peliculelor se transformă din starea lichidă în starea solidă:

— evaporarea solventului;
— oxidarea;
— polimerizarea.

Prima metodă poate fi exemplificată prin uscarea unei pelicule pe bază de esteri ai celulozei. O soluție de nitroceluloză într-un amestec de solvenți adecvați, aplicată pe un suport, se usucă prin simpla evaporare a solvenților, rezultînd o acoperire formată dintr-o peliculă continuă de nitroceluloză. Evaporarea solvenților poate fi realizată în condiții de temperatură normală, sau evaporarea poate fi accelerată prin încălzirea obiectului acoperit într-un cuptor. Acest ultim procedeu este în general folosit în operațiile de vopsire industrială.

A doua metodă poate fi exemplificată prin uscarea uleiurilor de in. Astfel, dacă un suport este acoperit printr-o peliculă subțire de ulei de in, ea absoarbe oxigenul din aer și își schimbă starea lichidă într-o peliculă solidă. Această metodă este folosită în cazul uleiurilor sicative, a rășinilor alchidice oxidative și a multor alte materiale de formare a peliculelor. Ca rezultat al oxidării acestor materiale, se formează legături între două sau mai multe molecule, rezu ltînd o structură polime-

Scanned with OKEN Scanner

rică. Procesul este cunoscut sub denumirea de polimerizare autooxidativă.

A treia metodă este polimerizarea. Se deosebesc aici două procedee și anume: policondensarea și polimerizarea prin adiție. Policondensarea are loc atunci cînd, de exemplu, rășini fenolice termoreactive sînt reticulate prin încălzire la temperaturi între 100 și 200°C. În acest proces o moleculă mică, de obicei apa, este eliminată între două molecule de formare a peliculei, producînd astfel o legătură chimică între el. Polimerizarea prin adiție are loc cînd molecule nesaturate, ca de exemplu stiren sau clorură de vinil, sînt activate prin intermediul unor catalizatori corespunzători, astfel că ele se unesc pentru a forma molecule mari.

Procesul specific prin care are loc formarea peliculei depinde de compoziția chimică a materialului de formare a peliculei și de caracteristica cunoscută sub denumirea de funcționalitate. Astfel de material de formare, care are o funcționalitate egală cu 2, este capabil să formeze numai un polimer linear. Dacă materialul de formare are o funcționalitate de 3, el este capabil să formeze structuri polimerice tridimensionale. Produsele cu structură de polimeri lineari sînt cunoscute sub denumirea de termoplaste și totodată ca materiale neconvertibile, pentru că se înmoaie la căldură și rămîn solubile. Produsele avînd o structură polimerică tridimensională sînt cunoscute sub denumirea de termorigide și totodată ca materiale convertibile, pentru că nu se înmoaie la încălzire, devin însă insolubile în solventul din care au fost aplicate. Formarea peliculelor este însă mult mai complexă decît în cele descrise mai înainte, fenomenul este deosebit datorită în special multiplelor variabile posibile și, în consecință, multitudinii de tipuri de pelicule și acoperiri ce pot fi construite. Datorită acestei complexități în formarea peliculelor este necesară luarea în considerare a unor principii chimice și fizice legate de această formare.

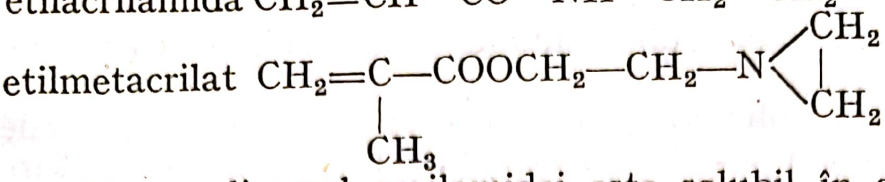
Factorii fundamentali în formarea unei pelicule sînt:

— compoziția chimică;
— funcționalitatea materialului de formare;
— tipul și gradul de polimerizare a materialului de formare.

Acești factori sînt într-o strînsă legătură; astfel, gradul de funcționalitate depinde de numărul unor grupe reactive din compoziția chimică, iar abilitatea de a polimeriza este legată de tipul și poziția grupelor reactive. Desigur că fiecare factor își are însă importanța sa particulară. Majoritatea materialelor de formare a peliculelor au structură organică și sînt constituite din atomi de carbon și hidrogen; conțin, de asemenea, oxigen, azot sau clor. Tipul și poziția acestor elemente determină dacă produsul este o hidrocarbură, ester, eter, amidă, rășină aminică etc., iar proprietățile specifice ale peliculelor sînt asociate de compoziția chimică a produsului. Aceste proprietăți cuprind gradul relativ de reac-

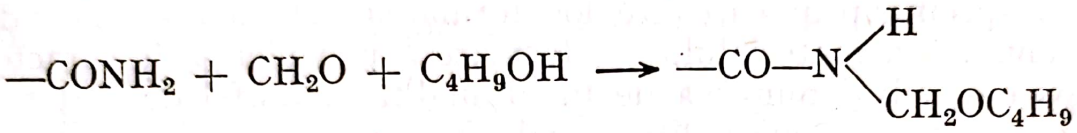
Scanned with OKEN Scanner

etilacrilamida $CH_2=CH-CO-NH-CH_2-CH_2-OC_4H_9$, 2-(1-aziridinil) etilmetacrilat

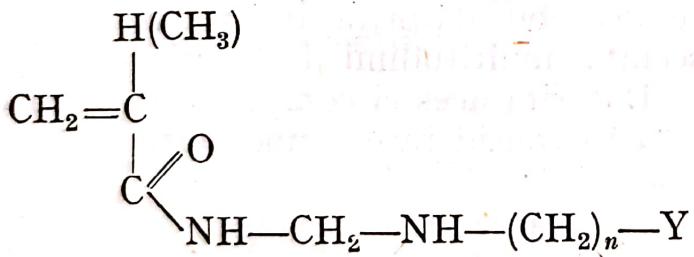


Homopolimerul acrilamidei este solubil în apă și se folosește ca adjuvant pentru flocularea supensiilor din apă (în instalații de ape reziduale, flotarea minereurilor etc.) și la tratarea superficială a hîrtiei.

Copolimerii cu grupe amidice dau pelicule prin reacție cu rășini epoxidice, rășini ureo sau melaminoformaldehidice. Prin tratarea imediat după polimerizare a rășinii cu formaldehidă în mediu alcoolic se realizează o transformare parțială sau totală a grupelor amidice:



Pentru alcoximetilolare se folosește fie paraformaldehidă depolimerizată în alcool butilic (sau alt alcool), fie o soluție concentrată și stabilă de formaldehidă în alcool cu un conținut scăzut în apă (circa 40 % CH_2O, 53 % C_4H_9OH, 7 % H_2O). Aceste tipuri de rășini acrilice se folosesc la obținerea unor lacuri cu uscare la cuptor, ca lianți pentru imprimare textilă, ca lianți pentru stofe nețesute (non woven fabrics). Se pot introduce în compoziția copolimerului și altele grupări reactive care permit extinderea domeniilor de ultilizare ca de exemplu cu baze Mannich:



Y= —OH, —COOH, —SO_3H, —CN

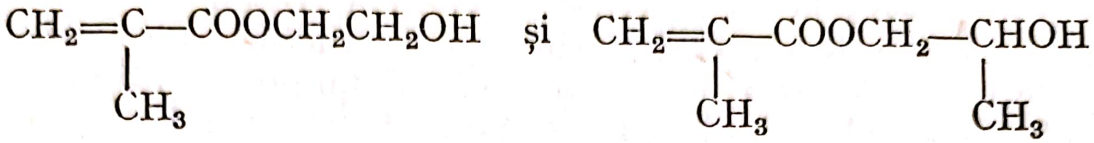
Acești polimeri ca și cei realizați prin metilolare și eterificarea grupelor amidice reticulează în mediu acid cu formarea de punți metilenice.

Rășinile acrilice cu grupe amidice sînt folosite, de obicei, fără agent de reticulare extern dar necesită temperaturi mai ridicate de reticulare (peste 145°C și de obicei 175—200°C). Se pot introduce însă în macromoleculă grupe reactive ca de ex; N,N'—bismetoximetil,—NN etilenuree, amide cu conținut de clor sau sulf ca: amida acidului β-sulfatoetilmetacrilic.

S-au realizat și polimeri colorați prin condensarea la grupele metilolice ale unor astfel de copolimeri a coloranților azoici, de antrachinonă ftalocianină.

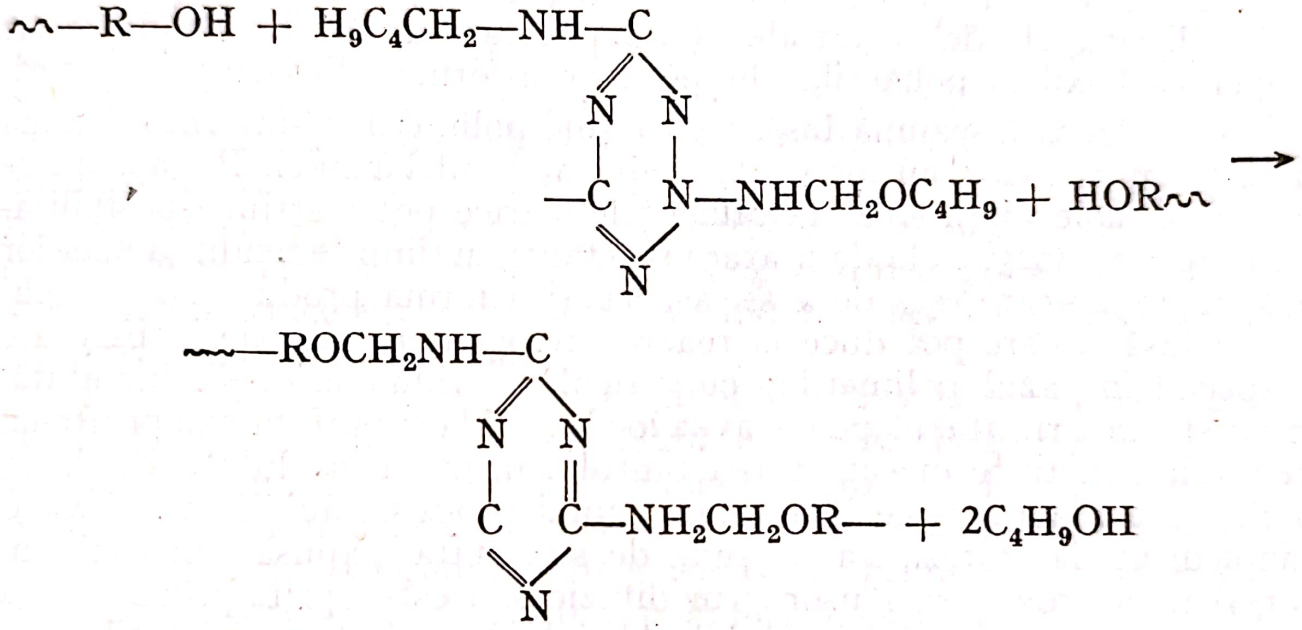
Scanned with OKEN Scanner

Grupele hidroxilice se pot introduce în copolimer prin utilizarea unor esteri acrilici conținînd grupe hidroxilice ca β-hidroxietil sau β-hidroxipropilmetacrilații.



sau acrilații corespunzători.

Rășinile cu grupe hidroxilice reticulează prin reacție cu rășini epoxidice, cu poliizocianați, cu rășini ureo sau melaminoformaldehidice eterificate în prezența unor catalizatori acizi:



Reticularea aceluiași polimer făcută cu o rășină epoxi este mai flexibilă decît aceea făcută cu o rășină melaminoformaldehidică eterificată, dar scade rezistența peliculei la solvenți.

Comparînd rășinile din aceste prime 3 categorii (fig. 10.6) prin extracția cu solvenți a peliculelor obținute la diferite temperaturi se constată că rășinile cu grupe amidice necesită temperaturi mai ridicate de uscare. Rășina conținînd grupe amidice abia la 150°C începe să dea rezultate acceptabile iar rezultatele bune (96 %) substanțe neextractibile la 180°C.

Rășina hidroxilică la 120°C dă rezultate acceptabile care nu pot fi însă îmbunătățite decît prin adăugarea de catalizatori.

În fig. 10.7 se arată influența conținutului în grupe hidroxilice și carboxilice asupra reticulării în peliculă. Creșterea cantității de grupe hidroxilice îmbunătățește reticularea cu o tendință de nivelare la indice hidroxil de 70. În schimb, introducerea de grupe carboxilice influențează în bine reticularea numai pînă la un maxim (indice aciditate = 50) ca apoi să o îmbunătățească scăzînd în special rezistența la apă a peliculei.

Scanned with OKEN Scanner

bările calitative care au loc decurg după principii chimice normale. Astfel, un polimer polimetilenic se comportă chimic ca și o hidrocarbură normală, nylonul ca o amidă substituită iar polietilenoxidul ca un eter alifatic, în timp ce dublele legături și legăturile esterice ale polietilenmaleatului reacționează la fel ca cele ale dietilmaleatului.

Ruptura legăturilor în lanțul principal al structurii duce la scăderea masei moleculare. Această degradare poate fi un proces întîmplător ca, de exemplu, în hidroliza poliesterilor sau o „rupere" ca și în cazul reacției de piroliză a polimetilmetacrilatului. Aceste principii predomină, indiferent dacă polimerul este linear, ramificat sau reticulat tridimensional. Același lucru poate fi spus despre reacțiile lanțurilor laterale atașate structurii principale. Polimerii stirenului, ai acetatului de vinil și ai acidului acrilic conțin lanțuri polietilenice cu grupe de fenil, acetat și carboxil. Grupele de acetat ale polivinilacetatului pot fi hidrolizate iar grupele carboxil ale poliacrilatului pot fi transformate în săruri sau esteri.

Acest lucru înseamnă însă că reacțiile polimerilor sînt întotdeauna identice cu cele care au loc în domeniul moleculelor mici. Pe măsură ce greutatea moleculară crește, influențele sterice pot restrînge posibilitatea grupelor funcționale de a ataca reactanți, în timp ce tendința maselor moleculare ridicate este de a se asocia și a forma produse cu solubilitate redusă și care pot duce la reacții eterogene de difuzie, observate în special în cazul polimerilor cu reticulare tridimensională înaintată. În aceste cazuri, atacul poate avea loc numai la suprafață sau printr-un proces de penetrare înceată a reactantului în masa insolubilă a polimerului. Dacă reacția duce la formarea unui produs solubil, atacul va fi neînpiedicat, iar viteza va depinde de suprafața expusă; în caz contrar, reacția progresează ușor prin difuzie sau este oprită prin acțiunea de protecție a produsului insolubil. Alte deviații de la propietățile produselor cu masa moleculară redusă apar dacă în treptele elementare ale reacției respective participă mai mult de o grupă funcțională în molecula polimerului. Există multe exemple citate în literatură în care vitezele de reacție în polimeri diferă de cele ale modelului monomeric, datorită efectelor specifice ale grupelor învecinate asupra solvolizei, catalizei sau asupra altor factori [2].

Structura valenței primare a polimerilor are o influență deosebită asupra formei moleculelor și implicit asupra proprietăților ce derivă din aceasta, dar nu influențează în aceeași măsură caracteristicile fizicochimice ca în cazul moleculelor mici. Ca reazultat al rotației libere în jurul unor legături monovalente, moleculele polimerului pot primi multe configurații, iar segmenții au un grad ridicat de mobilitate. Astfel se poate imagina o macromoleculă lineară extinsă la maxim sub forma unui fir sau puternic încolăcită sub forma unei sfere. De fapt molecula își schimbă continuu forma ca rezultat al mișcării termice și va exista o

Scanned with OKEN Scanner

medie statistică probabilă a structurii, indiferent de acțiunile mediului înconjurător. Structura primară a moleculei influențează într-o oarecare măsură configurația obținută. Dublele legături, de exemplu, impun un element de rigiditate și posibilitatea unui izomerism local de tip *cis-trans*. Atomii de carbon asimetrici pot introduce efecte de stereoizomerie. Acest lucru poate să nu apară în polimerii sintetizați după metode tradiționale, dar formează structuri foarte regulate în sinteza tehnicii stereospecifice de tip Ziegler-Natta, avînd toate centrele asimetrice în aceeași configurație — polimeri izotactici — sau alternați în mod regulat — polimeri sindiotactici. Procesele de ramificare a unui polimer duc în general la o reducere a diametrului probabil statistic al bobinei. Prezența unor grupe de substituenți voluminoși previn încolăcirea lanțurilor, influențînd acțiunea forțelor de valență secundare, care acționează între molecule. Reticulările tridimensionale la rîndul lor conduc la o rigidizare a sistemului. Prezența grupelor puternic polare, a grupelor ionizabile și a centrelor de legături de hidrogen, influențează interacțiunile secundare intra- și intermoleculare. Astfel moleculele unui polielectrolit ionizat tind să expandeze într-o soluție datorită unei repulsii mutuale a sarcinilor de pe lanț, iar legături de hidrogen într-o poliamidă, cauzează asociații puternice între molecule, ducînd la scăderea solubilității și la creșterea rezistenței mecanice.

Din studiile făcute asupra pozițiilor atomilor în moleculă și a energiei de formare și disociere moleculară, este posibilă stabilirea energiilor tipice și lungimea legăturilor de valență primare. În tabelul 1.1 sînt redate cîteva din aceste propietăți de un interes deosebit în sistemele macromoleculare. Unghiurile între legăturile primare succesive și care stau la baza structurii obișnuite a polimerilor variază între 105 și 113°C.

Tabelul 1.1. **Lungimi tipice ale legăturilor primare** [3]

Legătura	Lungimea legăturii, Å	Anergia de disociere kcal/mol
C—C	1,54	83
C=C	1,34	146
C—H	1,10	99
C—N	1,47	73
C≡N	1,15	213
C—O	1,46	86
C=O	1,21	179
C—F	1,32—1,39	103—123
C—Cl	1,77	81
N—H	1,01	93
O—H	0,96	111
O—O	1,32	35

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 10.11. **Efectul monomerului asupra unor proprietăți ale polimerilor [101]**

Proprietatea	Metacrilat metil	Metacrilat butil	Acrilat etil	Acrilat butil	Acrilat etil hexil
Lipiciozitate	Nelipicios	Slab lipicios	Lipicios	Foarte lipicios	Extrem de lipicios
Duritate	Dur	Moale	Moale și plastic	Foarte moale	Foarte moale, neplastic
Rezistență la alungire	Ridicată	Scăzută	Scăzută	Foarte scăzută	Extrem de scăzută
Alungire	Scăzută	Ridicată	Foarte mare	Extrem de mare	Extrem de mare
Aderență între straturi	Slabă	Bună	Excelentă	Medie	Slabă
Rezistență la solvenți	Excel. la alifatice	Bună	F. bună	Slabă	Scăzută
Rezistență la apă	Slabă	F. bună	Slabă	Bună	Excelentă
Păstrarea luciului	Excelentă	F. bună	Bună	Medie	Slabă
Rezistența la îngheț	F. slabă	Slabă	Medie	Bună	Excelentă
Rezistență la ultraviolete	Excelentă	F. bună	Slabă	Bună	Bună

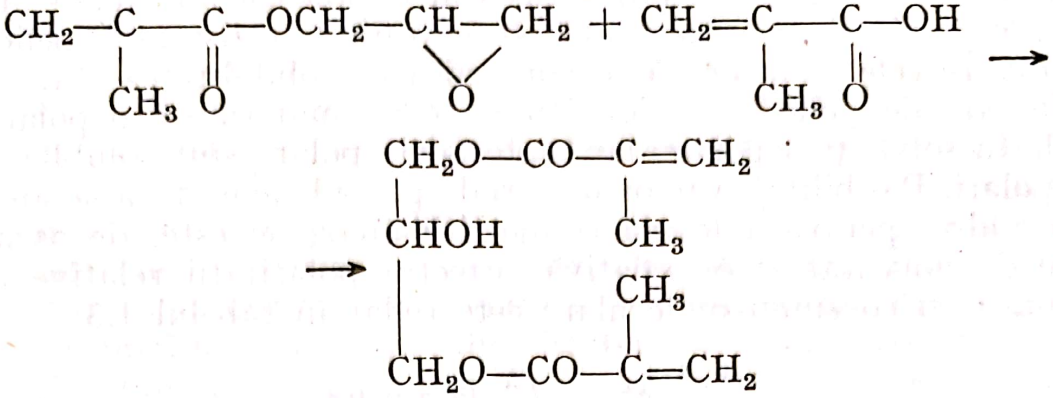
Tabelul 10.12. **Copolimerizarea metacrilatului de glicidil cu acid metacrilic și metacrilat de metil**

Amestec monomeri % greut.			Ore	Aspect soluție	Solubilitate copolimeri dimetil sulfoxid
MAG	MAM	AMA			
33,3	33,3	33,3	2	gel	—
10,3	69,0	20,7	2	vîscos	insolubil
29,0	64,5	6,5	2	vîscos	parțial solubil
5,5	90,9	3,6	5	normal	solubil

Inițiator peroxid benzoil, 60°C, solvent metiletilcetonă

Scanned with OKEN Scanner

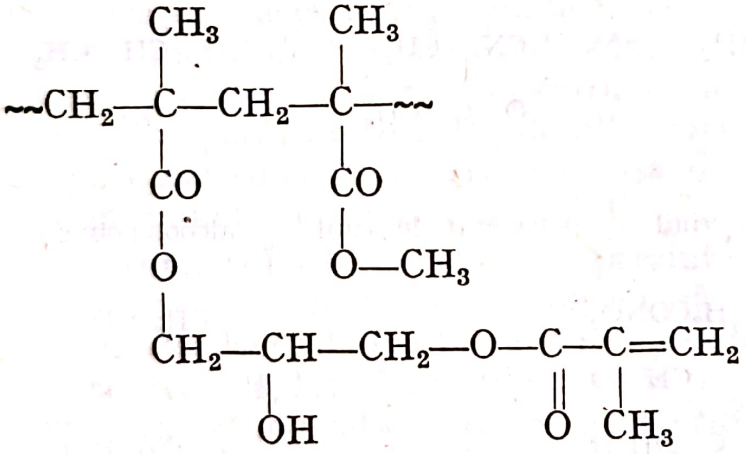
Cu acid metacrilic, metacrilatul de glicidil dă un glicerindimetacrilat.



Această reacție are loc chiar în amestecul de monomeri fiind mai rapidă decît copolimerizarea lor, produsul rezultat dimetacrilatul luînd el parte la copolimerizări.

Copolimerizări realizate direct cu butandioldimetacrilat au condus la copolimeri cu viscozități ridicate și solubilități foarte slabe ceea cea arată o structură foarte ramificată și chiar parțial reticulată [97].

În cazul reacției ulterioare a copolimerului metacrilat de metil/metacrilat de glicidil cu grupe epoxidice cu acid metacrilic se obține structura [102].



Tabelul 10.13. **Copolimerizarea metacrilatului de glicidil cu acid metacrilat de metil (5,5; 3,6; 90,9) inițiator peroxid de benzoil, la 60° C în metil etil cetonă**

Ore	Indice de aciditate	Echivalent epoxi 100 g
1	23,7	0,72
3	22,2	0,62
5	22,2	0,59
calculat	23,7	0,61

Copolimerul conținînd grupe epoxidice reacționează și cu fenoli, anilină, amine acizi comportîndu-se ca o rășină epoxidică [97].

Copolimerii acrilici termoreactivi se folosesc pentru finisarea frigiderelor, mașinilor de spălat, instalațiilor de aer condiționat, pentru finisarea tablei subțiri de aluminiu în suluri (coil-coating) și mai ales în finisarea automobilelor.

În literatură se citează studii privind polimerizarea stereospecifică a derivaților acrilici ca mase plastice și în primul rînd a metacrilatului de metil.

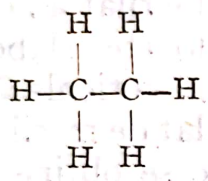
A fost studiată polimerizarea omologilor superiori ai acrilonitrilului de către Natta, Smets, Tessmar și colaboratorii. Din studiile de pînă în prezent a rezultat [97] că nu se obțin cîștiguri substanțiale

care formează materiale termoplastice este o indicație a forței de atracție dintre molecule și, în consecință, o măsură a rezistenței peliculelor obținute. În cele ce urmează se vor vedea că solubilitatea materialelor este funcție de polaritatea lor. În general, materialele nepolare sînt solubile în solvenți nepolari, iar materialele polare sînt solubile în solvenți polari. Posibilitatea unor materiale peliculogene de a se amesteca unul cu altul pentru a forma compoziții omogene este, de asemenea, funcție de polaritatea lor relativă. Efectul polarității relative asupra solubilității și coeziunii moleculare este redat în tabelul 1.3.

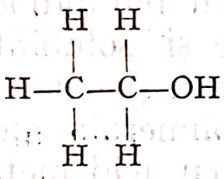
Tabelul 1.3. **Polaritatea**

Nepolar — Polaritate în creștere →

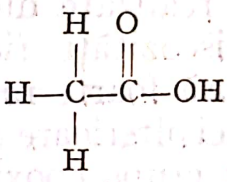
(a)



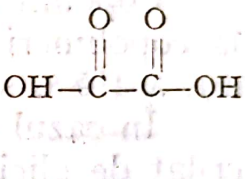
etan



etanol

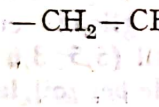


acod acetic

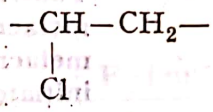


acid oxalic

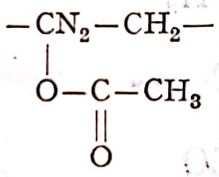
(b)



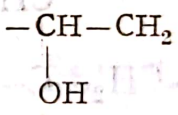
polietilenă



policlorură de vinil

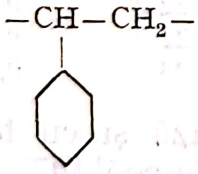


poliacetat de vinil

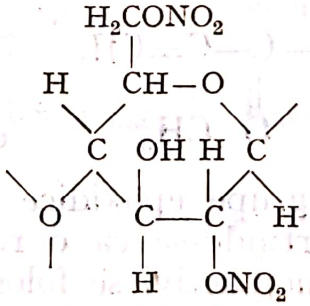


alcool polivinilic

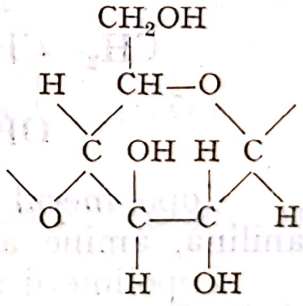
(c)



Polistiren



Celuloză nitrată



Celuloză

Dacă se iau în considerare patru molecule mici, din grupa (a), se observă că etanul are o structură simetrică, iar celelalte trei molecule au o structură asimetrică. Acest lucru arată că etanul este un material nepolar, în timp ce alcoolul etilic, acidul acetic și acidul oxalic sînt materiale polare. Etanul este o hidrocarbură simplă care este solubilă în alte hidrocarburi, dar insolubil în apă. Alcoolul etilic este miscibil cu multe

Scanned with OKEN Scanner

hidrocarburi și de asemenea cu apa. Acidul acetic și acidul oxalic sînt acizi care sînt practic insolubili în hidrocarburi, dar sînt solubili în apă. Hidrocarburile sînt materiale nepolare, pe cînd apa este un material foarte polar. Din această cauză diferențele de solubilitate a materialelor din grupa (a) se datoresc faptului că polaritatea crește de la etanul nepolar la acidul oxalic foarte polar. O indicație a efectului de creștere a polarității asupra coeziunii moleculare este dată de către consistența acestor patru materiale. Deși fiecare este bazat pe structura a doi atomi de carbon, variația consistenței produselor respective trece de la gaz, apoi lichid și în final la o stare de solid. Forțele de valență secundare dintre moleculele etanului nepolar sînt foarte mici în comparație cu energia lor cinetică, astfel că moleculele sînt libere să se miște repede, cum este tipic în cazul gazelor. Înlocuirea unui atom de hidrogen în molecula de etan cu o grupă hidroxid duce la obținerea de alcool etilic. Această grupă este puternic polară și molecula este asimetrică. Din această cauză forțele de valență secundare între moleculele alcoolului sînt puternice și asociază moleculele în suficientă măsură pentru ca materialul să fie lichid.

Acidul acetic este un lichid mult mai polar decît alcoolul etilic, pentru că grupa carboxilică este mult mai polară decît grupa hidroxilică. O indicație a acestui fapt poate fi văzută din punctele lor de fierbere; astfel punctul de fierbere al alcoolului etilic este de 78,4°C, dar trebuie să crească pînă la 118,1°C pentru ca acidul acetic mult mai puternic asociat să poată fierbe. Pe de altă parte, în acidul oxalic, avînd două grupe carboxilice, asociația este așa de mare că materialul este solid cu un punct de topire de 187°C.

Grupa (b) din tabelul 1.3 prezintă unități monomerice ale celor patru polimeri, polietilena, policlorură de vinil, poliacetatul de vinil și polivinilalcoolul. Unitatea din polietilenă este simetrică, deci material nu este polar. Unitățile celorlalți polimeri sînt asimetrice. Dacă asimetria structurală ar fi singurul criteriu al polarității, poliacetatul de vinil ar fi cel mai polar. Cu toate acestea caracteristicile electrice ale grupei hidroxi o fac mai polară decît grupa acetil; din această cauză, alcoolul polivinilic este cel mai polar material din această grupă. După cum ne putem aștepta în urma discuțiilor din grupa (a), polietilena este solubilă în hidrocarburi și polovinilalcoolul este solubil în apă. Cei doi polimeri intermediari sînt solubili în solvenți avînd polaritate intermediară, ca și cetonele și esterii. Pentru că polimerii uzuali au greutăți moleculare ridicate, gradul lor de solubilitate este scăzut.

O altă serie de unități monomerice este prezentată în grupa (c). Unitatea pentru polistiren este aceeași ca și în cazul polietilenei, exceptînd faptul că un hidrogen este înlocuit cu o grupă fenil. Unitatea este structural asimetrică, dar pentru că grupa fenil este nepolară, polistirenul

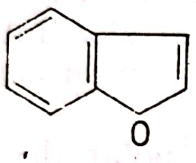
Scanned with OKEN Scanner

Emulsiile acrilice se folosesc pentru producerea vopselelor pentru suporturi foarte alcaline (de ex. beton celular autoclavizat), pentru lemn — la exterior, mase antifonice.

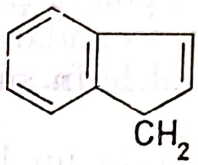
10.9 RĂȘINI DE INDEN ȘI CUMARONĂ

La distilarea gudroanelor de huilă între 160 și 185°C eventual pînă la 200°C se obține o fracțiune bogată în cumaronă, metil, etilcumaronă și inden.

Cumarona (punct fierbere 175,5°C, masă moleculară 118) și indenul (punct fierbere 183,1°C, masă moleculară 116) sînt hidrocarburi avînd structură vinilică.

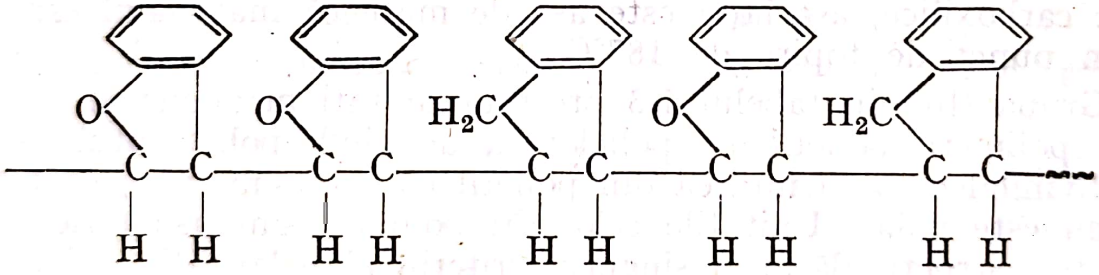


Cumaronă



Inden

În timpul extracției din această fracțiune a cumaronei și indenului acestea se și copolimerizează dînd în principal un copolimer al acestor două hidrocarburi avînd structura aproximativă:



Cînd se utilizează ca materie primă de pornire o fracțiune mai largă (de ex: 160—200°C) se obțin copolimeri conținînd sau fiind amestecați cu polimeri ai stirenului, mono și diciclopentadienă (proveniți din fruntea fracțiunii) și ai metil cumaronei și metilindenului (din cozile fracțiunii). [63, 67, 91, 92].

Compoziția rășinii de cumaronă (denumirea generală în care sînt introduși toți acești copolimeri) depinde nu numai de fracțiunea de origine ci și de modul de rafinare și polimerizare) în special de tipul de catalizator).

Rafinarea fracțiunii cumaronice constă în defenolarea și separarea bazelor organice conținute prin spălare cu soluție 10 % NaOH apoi cu H_2SO_4 diluat.

Scanned with OKEN Scanner

Polimerizarea are loc sub acțiunea luminii și căldurii. Catalizatorul cel mai utilizat este acidul sulfuric. Se mai citează fluoruri de bor, cloruri metalice, argilă activată. Polimerizarea este extremă. Răcirea la 20—35°C prin cataliză cu acid sulfuric conduce la rășini deschise la culoare.

Rășinile obținute sînt lichide, foarte viscoase sau solide rășinoase cu temperaturi de înmuiere de la 26,7°C la 150°C.

Rășinile de cumaronă pot fi folosite în combinație cu uleiuri vegetale (mai ales ulei de tung), cu cauciuc clorurat, eteri celulozici, polistiren, clorură de polivinil, rășini alchidice, rășini fenoliformaldehidice.

Rășinile de cumaronă pot fi hidrogenate sau prin tratare cu sulf parțial dehidrogenate pentru îmbunătățirea rezistenței lor la oxidare [91].

Scanned with OKEN Scanner

2

FUNCȚIONALITATEA ȘI FORMAREA POLIMERILOR

2.1. FUNCȚIONALITATEA ȘI GRADUL DE POLIMERIZARE

Funcționalitatea poate fi definită ca abilitatea de a forma legături de valență primară sau ca numărul de poziții dintr-o moleculă disponibile de a reacționa în condiții specifice. Concepția despre funcționalitate este esențială în proiectarea structurii macromoleculare. Funcționalitatea moleculelor determină tipul structurii ce poate fi construit. Această concepție a fost dezvoltată de Carothers [5],. Kienle [6], Bradley [7[și alții.

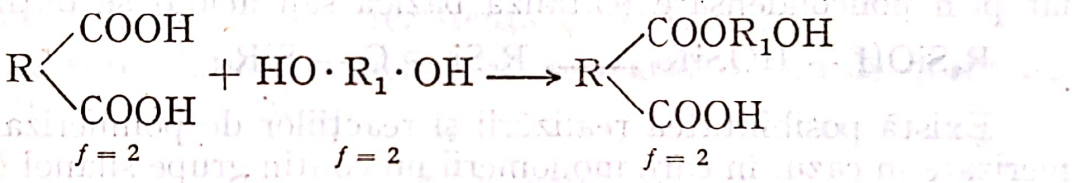
Carothers [8] a fost primul care a scos în evidență faptul că o moleculă trebuie să fie bi- sau polifuncțională pentru a putea lua parte la o reacție de polimerizare. O moleculă este denumită bi- sau polifuncțională dacă conține două sau mai mult de două grupe reactive sau funcționale. Exemple simple de molecule bifuncționale sînt acizii dicarboxilici, diaminele sau dialcoolii. Molecule polifuncționale vor conține suplimentar una sau mai multe grupe funcționale. Aceste molcule reacționează între ele prin intermediul grupelor chimic active și datorită faptului că două sau mai multe grupe funcționale sînt localizate pe o singură moleculă, reacția continuă în două sau trei direcții, formîndu-se macromolecule lineare sau tridimensionale.

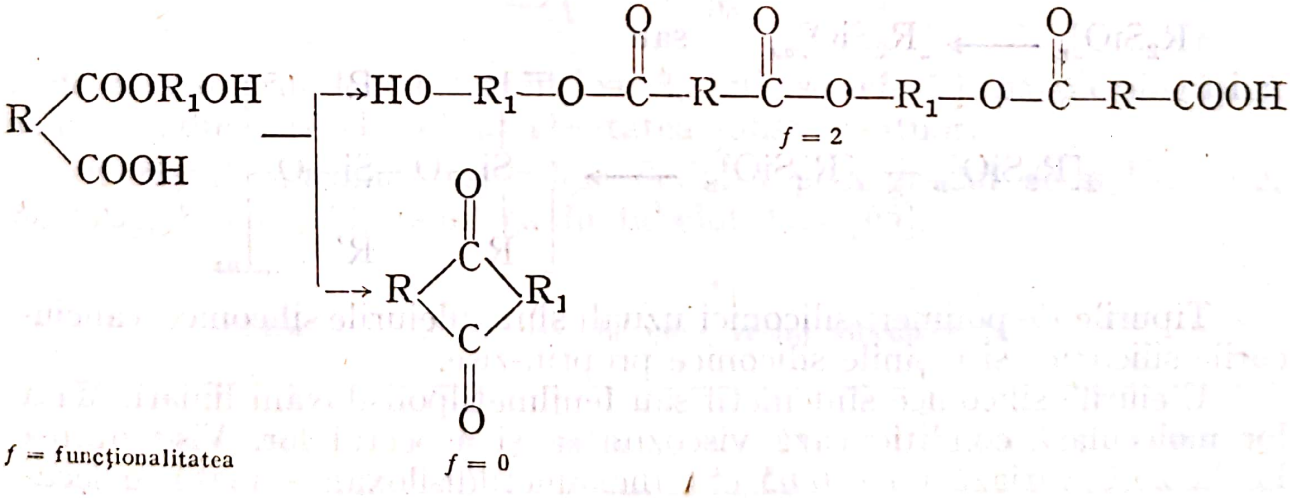
Un alt tip de bi- sau polifuncționalitate este prezentat de clasa moleculelor conținînd duble legături. Prin deschiderea unei duble legături se formează un biradical, care lovindu-se de monomeri cu terminații active crește în ambele direcții, formînd în final o macromoleculă. De menționat că molecule bifuncționale se pot obține și prin deschideri

Scanned with OKEN Scanner

de ciclu ca de exemplu în formarea polimerilor pe bază de oxid de etilenă sau caprolactamă.

Din cele arătate anterior rezultă că interacțiunea chimică între molecule, se datorește existenței unor grupe funcțional reative. De exemplu, în cazul esterificării unui acid monobazic cu un alcool monohidroxilic, fiecare moleculă are numai o unitate funcțională și interacțiunea acestor două molecule duce la formarea unui ester, ce nu mai conține grupe reactive, și ca atare reacția nu decurge mai departe. Dacă un acid bazic este esterificat cu doi echivalenți de alcool monohidroxilic, cele două grupe carboxilice ale acidului vor reacționa cu grupele hidroxilice ale moleculelor de alcool și produsul va fi din nou neutru, neconținînd grupe funcționale. Dimpotrivă însă, dacă un acid bibazic reacționează cu un echivalent de alcool dihidroxilic, există două posibilități în mersul reacției. În ambele cazuri, prima fază este reația unei grupe carboxilice cu o grupă hidroxil, molecula rezultată conținînd două grupe diferite reactive. Acest produs va continua prin urmare reacția, fie prin formarea unui ciclu printr-o reacția intramoleculară, sau printr-o extindere intermoleculară de creștere a lanțului și anume:





f = funcționalitatea

Într-unul din cazuri, produsul ciclic are funcționalitatea egală cu zero, iar în al doilea caz produsul linear obținut are funcționalitatea doi și poate continua reacția de creștere dacă mai sînt prezente molecule bifuncționale în amestecul de reacție. Reacții de acest tip sînt cunoscute sub denumirea de polireacții, iar în cazul esterificării, procesul este

Scanned with OKEN Scanner

Fenilmetildiclorsilanul și alți monomeri se obțin prin reacții Grignard.

$$CH_3SiCl_3 + C_6H_5MgCl \xrightarrow[\text{eter}]{} C_6H_5(CH_3)SiO_2 + MgCl_2$$

Din triclorsilan Cl_3SiH sau metildiclorsilan CH_3Cl_2SiH printr-o reacție de adiție cu compuși organici nesaturați se obțin alți derivați.

$$Cl_3SiH + CH_2 = CHCN \xrightarrow{R_3N} Cl_3SiCH_2CH_2CN$$

$$Cl_2CH_3SiH + CH_2 = CH - CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow Cl_2CH_3S(CH_2)_4CH_3$$

$$R_3SiCl + ROH \longrightarrow R_3SiOR$$

$$R_3SiH + R_2CO \longrightarrow R_3SiO - CHR$$

Prelucrarea monomerilor în polimeri se face prin hidroliză și apoi condensare. Prin hidroliza clorsilanilor se obțin silanoli

$$R_3SiCl + NaOH \longrightarrow R_3SiOH$$

iar prin policondensare (cataliză bazică sau acidă) se obțin polimerii:

$$R_3SiOH + HOSiR_3 \longrightarrow R_3Si - O - SiR_3$$

Există posibilitatea realizării și reacțiilor de polimerizare și copolimerizare în cazul în care monomerii nu conțin grupe silanol (de exemplu siloxani ciclici):

$$x R_2SiO]_n \longrightarrow [R_2SiO]_{nx} \qquad \text{sau}$$

$$_x[R_2SiO]_n + {}_x[R'_2SiO]_n \longrightarrow \left[\begin{array}{cccc} R & & R' & \\ | & & | & \\ -Si-O- & & -Si-O- & \\ | & & | & \\ R & & R' & \end{array}\right]_{nx}$$

Tipurile de polimeri siliconici uzuali sînt: uleiurile siliconice, cauciucurile siliconice și rășinile siliconice propriu-zise.

Uleiurile siliconice sînt metil sau fenilmetilpolisiloxani liniari. Masa lor moleculară condiționează viscozitatea și aspectul lor. Viscozitatea lor la 20°C variază între 0,65 cSt (hexametildisiloxan — masă moleculară 162) și 300 000 cSt. Ele sînt folosite ca uleiuri rezistente la temperaturi ridicate ca hidrofobizanți, ca adjuvanți, agenți tensioactivi, agenți de demulare, fluid purtător de căldură.

Și la fabricarea lacurilor și vopselelor uleiurile siliconice se folosesc ca adjuvanți în vederea îmbunătățirii etalării peliculelor, deci pentru obținerea unei netezimi și luciu ridicat al lor, ca agent de îmbunătățire

Scanned with OKEN Scanner

a dispersării pigmenților și menținerea lor în suspensie (în special pentru evitarea separării verticale sau orizontale a pigmenților), ca agenți de obținere a efectului lovituri de ciocan, ca agent de hidrofobizare, ca agent de spargerea spumei în vopselele solubile în apă, ca emulsie în lichidele de spălare și curățire a peliculelor.

Cauciucurile siliconice sînt polimeri lichizi cu viscozitate ridicată care se transformă în elastomeri prin vulcanizarea la cald cu peroxizi sau radiații sau la rece în prezența unor catalizatori (de exemplu amestec de tributillaurat de Sn cu silicați organici).

Rășinile siliconice sînt metil sau metilfenilpolisiloxani. Contribuția grupelor metil și fenil poate fi caracterizată astfel:

— conținutul ridicat în grupe metil conferă peliculelor flexibilitate (chiar și la temperaturi scăzute), rezistență la produse chimice, viteza rapidă de uscare, menținerea luciului în timp, capacitatea de respingere a apei, rezistența la șocuri la căldură la raze ultraviolete și infraroșii;

— conținutul ridicat în grupe fenil conferă peliculelor stabilitate la căldură, rezistență la oxidare, uscare chiar la aer pentru manipulare, solubilitate mărită, elasticitate, rezistență la depozitare.

Gradul de substituție este definit ca numărul mediu de grupe de substituenți un atom de siliciu.

$$g \cdot s \cdot = \sum \left(\frac{\text{mol\% } RnSiCl(4-n)}{100} \right) n$$

unde n=numărul de substituenți iar % SiO_x se referă la părțile din rășină siliconică din care s-a scăzut greutatea substituenților.

O rășină siliconică este bine definită prin gradul de substituție, % SiO_x, % aril, % alchil ca în tabelul 11.1 [65].

Tabelul 11.1. **Compoziția unor rășini siliconice** [65]

Rășină pentru:	d.s. mediu	% SiO_x	% fenil	% alchil
Lacuri rezistente la temperatură	1,5	38	53	9
Lacuri pentru scopuri generale	1,4	42	48	10
Vopsele pentru tablă subțire (coil-coating)	1,6	35	56	9
Lacuri electroizolante de impregnare	1,6	37	51	12

Scanned with OKEN Scanner

tăți fizice ce sînt independente de dimensiune. Al doilea tip este acela în care structura macromoleculei este predominant lineară, existînd lanțuri de reticulare tridimensională, cu legături orientate regulat, rezultînd un mediu anizotropic. Între aceste două extreme pot și există o varietate mare de tipuri intermediare.

În concluzie se poate spune că polimeri pot rezulta din reacții intermoleculare ale moleculelor care au o funcționalitate de doi sau mai mare. Polimerii lineari sînt formați din reacții intermoleculare între molecule bifuncționale. Polimeri reticulați sau polimeri cu structură tridimensională rezultă din reacțiile intermoleculare ale moleculelor polifuncționale în cazul în care reacția este dusă suficient de departe și avînd funcționalități de trei sau mai mari. Cu cîteva excepții, polimerii lineari sînt fuzibili și solubili, în timp ce polimerii reticulați sînt infuzibili și insolubili.

Relația matematică între funcționalitate, gradul de extindere a reacției și gradul de polimerizare a fost determinată de lucrările lui Carothers [9]. Ecuația generală dă posibilitatea de a determina atît viteza reacției cît și condițiile reticulării.

Dacă se notează cu:

f — funcționalitatea (numărul grupelor funcționale pe molecula de monomer)

N_0 — numărul moleculelor de monomer prezente inițial

Atunci:

$N_0 f$ — numărul grupelor funcționale prezente inițial

N — numărul de molecule prezente după reacție

$2(N_0 - N)$ — numărul de grupe funcționale pierdute

Rezultă:

$\frac{2(N_0 - N)}{N_0 f}$ = raportul de grupe funcționale pierdute = p = extinderea reacției

$x = \frac{N_0}{N}$ = gradul mediu de polimerizare

Prin înlocuirea lui N_0/N cu x rezultă:

$$\frac{2}{f} - \frac{2}{xf} = p.$$

În cazul în care gradul de polimerizare este foarte ridicat, x este foarte mare, iar termenul $2/xf$ este foarte mic și poate fi neglijat. Astfel

Scanned with OKEN Scanner

se poate considera că în cazul unei reticulări foarte înaintate, denumită și gelifiere x = infinit, iar relația ce ne dă extinderea racției devine:

$$p = \frac{2}{f}.$$

Importanța deosebită a relației lui Carothers constă în faptul că ea ne dă indicații asupra fazei de gelifiere, respectiv a fazei de insolubilitate a polimerului.

2.2. POLICONDENSAREA

În anul 1929 W. H. Carothers a sugerat clasificarea polimerilor în două grupe, polimeri de condensare și polimeri de adiție. Polimerii de condensare sînt aceia în care formula moleculară a unității ce se repetă în lanțul polimeric are un număr de atomi mai puțini decît în formula monomerului din care se formează. De exemplu, un poliester este format printr-o reacție tipică de condensare între monomeri bifuncționali, cu eliminare de apă:

$$x\mathrm{HO{-}R{-}OH} + x\mathrm{HOOC{-}R_1{-}COOH} \longrightarrow$$

$$\mathrm{HO[{-}R{-}OCO{-}R_1{-}COO{-}]_xH} + (2x-1)\mathrm{H_2O}$$

Polimerii de adiție sînt aceia în care această pierdere de molecule mici nu are loc. Cea mai importantă grupă de polimeri de adiție include pe cei care derivă de la monomeri vinilici nesaturați:

$$\mathrm{CH_2{=}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}} \text{ ——— } \mathrm{{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}{-}}, \text{ etc.}$$

Completări asupra mecanismului reacțiilor de polimerizare au fost făcute de Flory [10], care a precizat că polimerii de condensare sînt formați prin condensări intermoleculare în trepte ale unor grupuri reactive, iar polimerii de adiție rezultă prin reacții în lanț prin intermediul unor centre active. Prin aceste mecanisme pot rezulta diferite structuri macromoleculare, în policondensate unitățile structurale fiind îmbinate prin grupe funcționale, în timp ce majoritatea polimerilor de adiție neavînd grupe de acest fel.

Clasificarea polimerilor este în general bazată pe mecanismul reacției și ca urmare polimerii se divid în „polimeri de condensare" sau obținuți prin reacții în trepte, și „polimeri de adiție" sau obținuți prin reacții în lanț [11]. De obicei polimerizările sînt clasificate fără a se ține seama

Scanned with OKEN Scanner

rezistente în exploatare pînă la 230°C (de ex. pentru sobe, mașini de călcat, preîncălzitoare, conducte de abur) se folosesc rășini metilfenilsiliconice pure sau modificate ca atare sau pigmentate. Aceleași rășini-pigmentate puternic cu TiO_2 rutil (2,7 — 3,5 : 1) pot rezista pînă la 400°C (cuptoare, uși de foc, tăvi de foc).

Pentru rezistențe la 500°C (uneori și la 600°C) se folosesc rășini metilfenilsiliconice sau fenilsiliconice pigmentate cu Zn sau Al pulbere sau cu mică feroasă (pentru țevi eșapamente, cișuri de fum, părți de motoare, reactoare chimice). Pentru obținerea unor pelicule antiaderente se folosesc rășinile metilfenilsiliconice ca atare sau pigmentate (matrițe pentru cauciuc sau mase plastice, forme de copt) iar pentru produse rezistente la intemperii se folosesc rășini fenilsiliconice ca atare sau combinate pentru table de fațadă, corpuri de iluminat.

În ultimii ani au luat o extindere deosebită intermediarii siliconici cu grupe funcționale Si—OH sau $SiOCH_3$ folosiți prin reacții cu diferite rășini sintetice (poliesterice saturate, alchidice, epoxidice, acrilice termoreactive) pentru obținerea unor rășini sintetice cu caracteristici superioare, mai ales în ceea ce privește menținerea luciului, rezistența la intemperii, rezistență la murdărire.

Realizarea acestor rășini siliconate nu este deloc ușoară, datorită faptului că acești intermediari sînt polifuncționali și pot conduce la gelifieri chiar în momentul cînd jumătate din ei au reacționat. Este important a calcula exact cantitatea de intermediar necesară pentru a obține o anumită cantitate de Si în produsul final.

L. Brown [65] propune următoarele formule:

$$(1)\quad \%\ \text{Sil.}\ I = 100 - (\%)F\left(1 - \frac{8}{EWF}\right)$$

$$(2)\quad Wt\cdot\text{Sil.} = \frac{(\%\text{Sil.}P)\,(Wt.\ \text{resin})}{\%\ \text{Sil.}I - (\%\ \text{Sil.}P)\left[1 - \dfrac{(\%F)\ (EWF+1)}{100\ EWF}\right]}$$

în care: % Sil. I este % Si în intermediarul siliconic;

% F — % grupe funcționale OH sau OCH_3 în intermediar;

EWF — greutatea echivalentă a grupei funcționale (17 sau 31);

$Wt\cdot$ Sil $\cdot$ — cantitatea de intermediar necesară;

% Sil. P — % Si dorit în rășina finală;

Wt resin — cantitatea de rășină organică.

Principala utilizare a acestor produse este la producerea vopselelor pentru vopsirea tablei subțiri în benzi (coilcoating) deoarece crește rezistența la intemperii a produselor respective pînă la 10 ani, fără a

Scanned with OKEN Scanner

apărea schimbări vizibile (important pentru plecarea fațadelor clădirilor industriale).

La producerea acestor poliesteri siliconici important este amestecul de solvenți folosiți. Alcoolii, glicolii, eterii glicolici, acetații eterilor glicolici scad viscozitatea produsului și cresc stabilitatea produsului. Un mic adaos de rășină melamino-formaldehidică reduce timpul de uscare și îmbunătățește unele caracteristici ale peliculelor (tabelul 11.2).

Una din cele mai eficiente rășini melaminice este hexametoximetilmelamina.

Principalele rășini siliconice cunoscute sînt Siliconharz P 850 (pentru lacuri cu rezistență la 500—600°C), M 120 (cu uscare superficială la aer și rezistență la 300—400°C), UD 125 și UD 150 (rășină alchido-siliconică), MS 801, 804 și 805 (rășini pentru lacuri cu rezistențe la 500—600°), MS 2 701 și 2703 (pentru copolimerizare), MS 840 și 2621 (electroizolante) și MS 2756 (pentru hidrofobizarea betonului). R 207,

Tabelul 11.2. **Influența adaosurilor de rășină melaminică în rășinile poliester-siliconice**

Rășină melaminică	Uscare s/°C	% luciu 60°C	Rezistența la solvenți ore	Îmbătrînire weather-oneter	
				luciu 60°C	Rezistență crăpare
1) *Rășină cu 50% siliconi*					
0	90/300	90	100	64,1	bună
5	45/300	96	130	55,7	medie
5	60/300	96	> 200	57,3	bună
10	45/300	94	> 200	49,0	excelent
2) *Rășină cu 30% siliconi*					
0	75/250	97	< 84	41,4	bun
5	75/250	96	>200	34,0	excelent

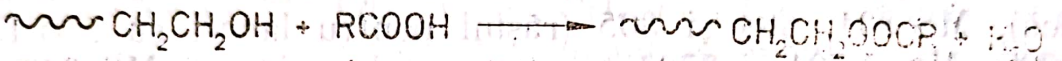
280, 281, 282 pentru lacuri rezistente la temperatură, R 230, 253, 240 pentru lacuri electroizolante, R 221 pentru hidrofobizare.

Rășinile siliconice se folosesc în principal pentru producerea lacurilor rezistente la temperatură și a lacurilor electroizolante. De asemenea și pentru produse de presare laminate combinate rășină-fibre de sticlă sau fibre de azbest. În comparație cu laminatele obișnuite (fenolice, poliesterice nesaturate, epoxi, poliesteri-trialilcianurat) dau o serie de proprietăți favorabile astfel: Temperatura de exploatare maximă este mai ridicată conform tabelului 11.3.

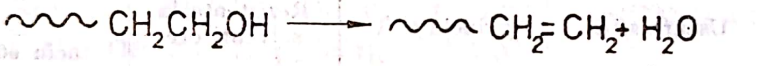
Scanned with OKEN Scanner

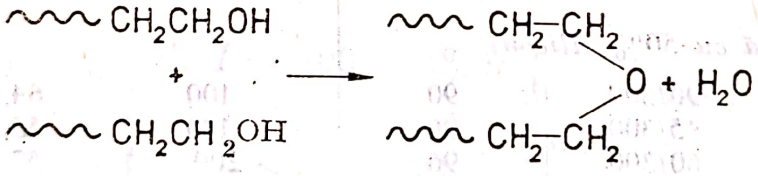
Rezultă deci că raportul între grupele funcționale din amestecul inițial de monomeri determină masa moleculară maximă ce poate fi atinsă. De exemplu, în reacția a doi monomeri bifuncționali 1% exces a unui monomer folosit, duce la obținerea unui grad de polimerizare maxim posibil de 199. În concluzie, în procesul de polimerizare în trepte, proporționarea corespunzătoare a monomerilor este esențială pentru obținerea unei mase moleculare ridicate, exceptînd în unele cazuri, unde natura reacției permite alte căi pentru desăvîrșirea reacției.

Monomerii folosiți în procesul de polimerizare în trepte trebuie să aibă o puritate foarte ridicată, pentru a se putea asigura o proporționare precisă și pentru că impuritățile monofuncționale pot limita masa moleculară prin blocarea lanțului polimeric, ca de exemplu:



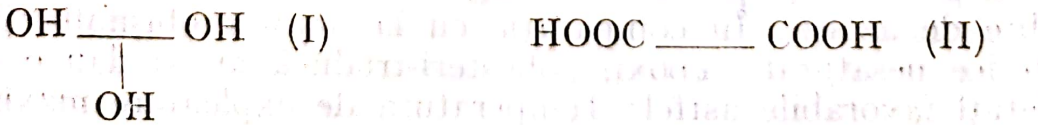
Chiar în cazuri în care grupele funcționale sînt inițial în echilibru calculat, apariția de reacții laterale poate duce la un neechilibru și la limitarea masei moleculare. Într-o reacție de poliesterificare, grupele hidroxilice pot fi eliminate prin deshidratare și formare de eteri:

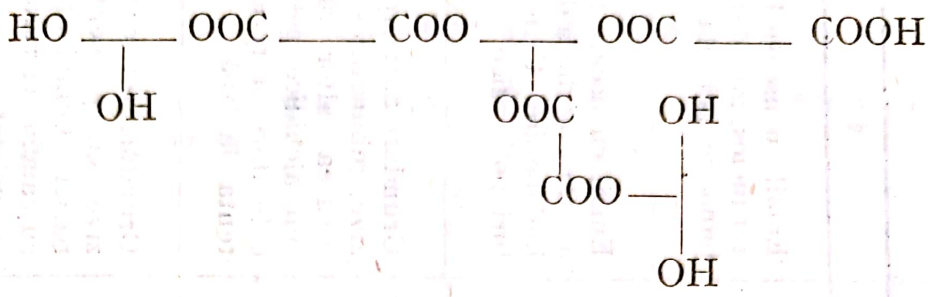




Condițiile pentru realizarea unor greutăți moleculare ridicate în procesul polimerizării în trepte sînt multiple și din această cauză există numai un număr limitat de reacții care se folosesc industrial pentru fabricarea acestor tipuri de polimeri.

Polimerizare neliniară în trepte. În cazul în care unul sau ambii monomeri au mai mult de două grupe funcționale, polimerul format nu va fi linear, ci va avea o structură tridimensională. Astfel, dacă se consideră reația unui triol (I) cu un acid bibazic (II), după un număr mic de trepte de reacție intermediare de tipul arătat mai jos, vor fi prezenți în amestecul de reacție:





Are loc o creștere foarte rapidă a masei moleculare și a funcționabilității entităților reactante. Dacă o asemenea reacție este dusă pînă la terminare, toți monomerii sînt încorporați într-o singură moleculă de o masă moleculară foarte ridicată și produsul este insolubil și infuzibil. Desigur că un asemenea produs este nefolositor pentru că nu poate fi îndepărtat din reactor, dar acești polimeri în stare finită sînt însă de mare importanță industrială și formează clasa cunoscută sub denumirea de polimeri termorigizi. Pînă la o anumită fază a reacției (punctul de gelifiere), produsul rămîne lichid și în fabricarea unor tipuri de polimeri termorigizi, în special fenol-formaldehidici și aminici, se realizează întîi o polimerizare parțială, apoi în timpul realizării produsului finit se completează procesul de polimerizare respectiv.

2.3. POLIMERIZAREA

Cea mai importantă grupă de polimeri obținuți prin procesul de polimerizare a radicalilor liberi este aceea formată din monomeri care conțin legături duble între atomii de carbon și, din această cauză, deseori denumită grupa polimerilor vinilici. Această grupă include polietilena, policlorura de vinil, poliacetatul de vinil, polistirenul, polimetilmetacrilatul și majoritatea cauciucurilor sintetice. Monomerii vinilici pot fi polimerizați printr-o multitudine de căi, dintre care cea mai importantă metodă este în prezent polimerizarea vinilică prin radicali liberi. Polimerizările prin creșterea lanțului altor clase de monomeri, în special compuși carbonilici și a *1,2*—epoxizilor, sînt, de asemenea, de o deosebită importanță.

Denumirea de polimerizare prin radicali liberi implică existența unor intermediari radicalici. Monomerii folosiți în acest proces de polimerizare sînt în general produse monosubstituite ale etilenei. Produsele *1,1*—disubstituite și polisubstituite se folosesc în cazuri limitate.

Mecanism. Ca și în cazul altor reacții în lanț, polimerizarea vinilică prin radicali liberi conține fazele de inițiere, propagare și terminare.

Scanned with OKEN Scanner

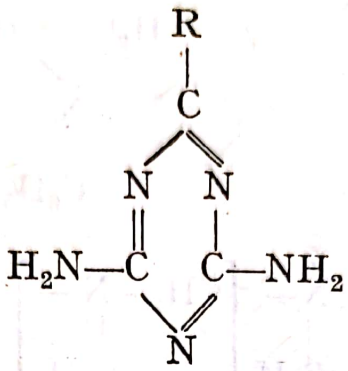
ANEXA 1. RĂȘINI ALCHIDICE ROMÂNEȘTI

Denumirea	% anhidridă ftalică %	% ulei / tip ulei	Forme de livrare	Vîscozitate la 20°C: S.			Indice de aciditate mg KOH/g	Domenii de utilizare
				Ø 4	Conc./ solv.	poise		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Romalchid I 78	14	78/in	100%,60 W	50—80 Ø5	60W	—	18	Email cu uscare la aer lucios, întindere bună cu pensula
2. Romalchid S 75z	20/ izoft.	75/soia	100%,75 W	—	50W	1,1—1,3	10	Email cu uscare la aer fără tendință de îngălbenire. Cerneluri poligrafice
3. Romalchid A 70 F	18	50/in, tung ș.a.	100%,50 W	250—350	50W	10,0—14,0	10—15	Grunduri anticorozive, îmbunătățește uscarea altor rășini alchidice pelicule dure și rezistența la apă
4. Romalchid IT 70	19	70/in, tung	100%,50 W	50—70	50W	2,0—2,8	5—8	Grunduri anticorozive cu pigmenți bazici. Combinații cu cauciuc clorurat și ciclizat
5. Romalchid IP 70	19	70/in	100%	25—35 05	50T	—	20	Emailuri cu uscare rapidă la aer de uz general

Scanned with OKEN Scanner

7.2.4. ALTE RĂȘINI TRIAZINICE

Asemănătoare cu rășinile melaminice sînt acelea derivate din guanamine (diaminotriazine):



Unde R = HC (formoguaniamina),
R = CH_3 (acetaguanamin),
R = C_6H_5 (benzoguanamin).

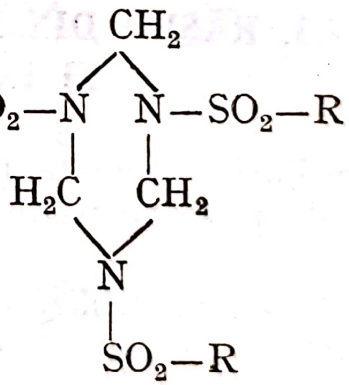
Rășinile de benzoguanamină au o largă utilizare în emailurile albe pentru tablă de ambalaje [67].

7.2.5. RĂȘINI DIN SULFONAMIDE ȘI ANILINĂ

Sulfonamidele $R—SO_2—NH_2$ dau cu formaldehida rășini sulfonamidice.

$$R—SO_2—NH_2 + CH_2O \longrightarrow R—SO_2—N{=}CH_2 + H_2O$$

$$3\,R—SO_2—N{=}CH_2 \longrightarrow$$



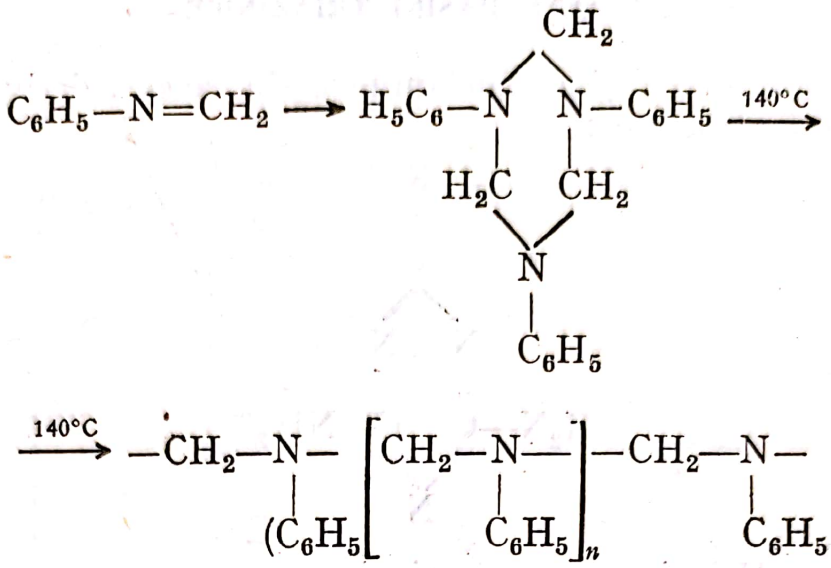
care este o hexahidro—N—1,3,5-triaril sulfoniltriazină. Rășinile cele mai cunoscute sînt cele derivate din paratoluensulfonamidă care sînt utilizate în lacuri de nitro și acetat de celuloză.

Anilina cu formaldehida dă rășini astfel:

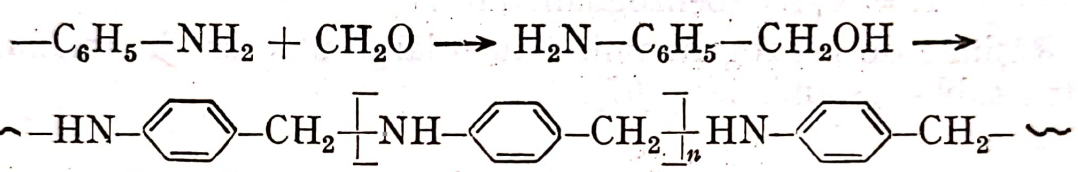
— în mediu neutru sau slab acid:

$$C_6H_5—NH_2 + CH_2O \longrightarrow C_6H_5—NH—CH_2OH \xrightarrow{-H_2O}$$

Scanned with OKEN Scanner



deci prin intermediul unui derivat metilolic se obține o triazină modificată și din aceasta un polimer liniar: în mediu puternic acid



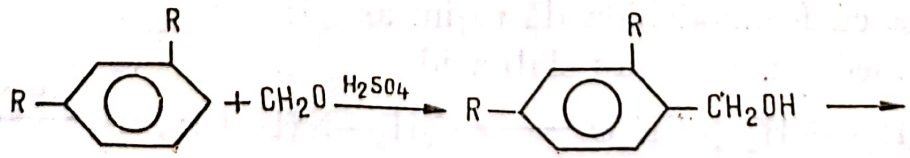
deci se obține un polianhidro paraaminobenzilalcool. Aceasta poate reacționa în pozițiile orto cu un surplus de formaldehidă dînd polimeri reticulați [95].

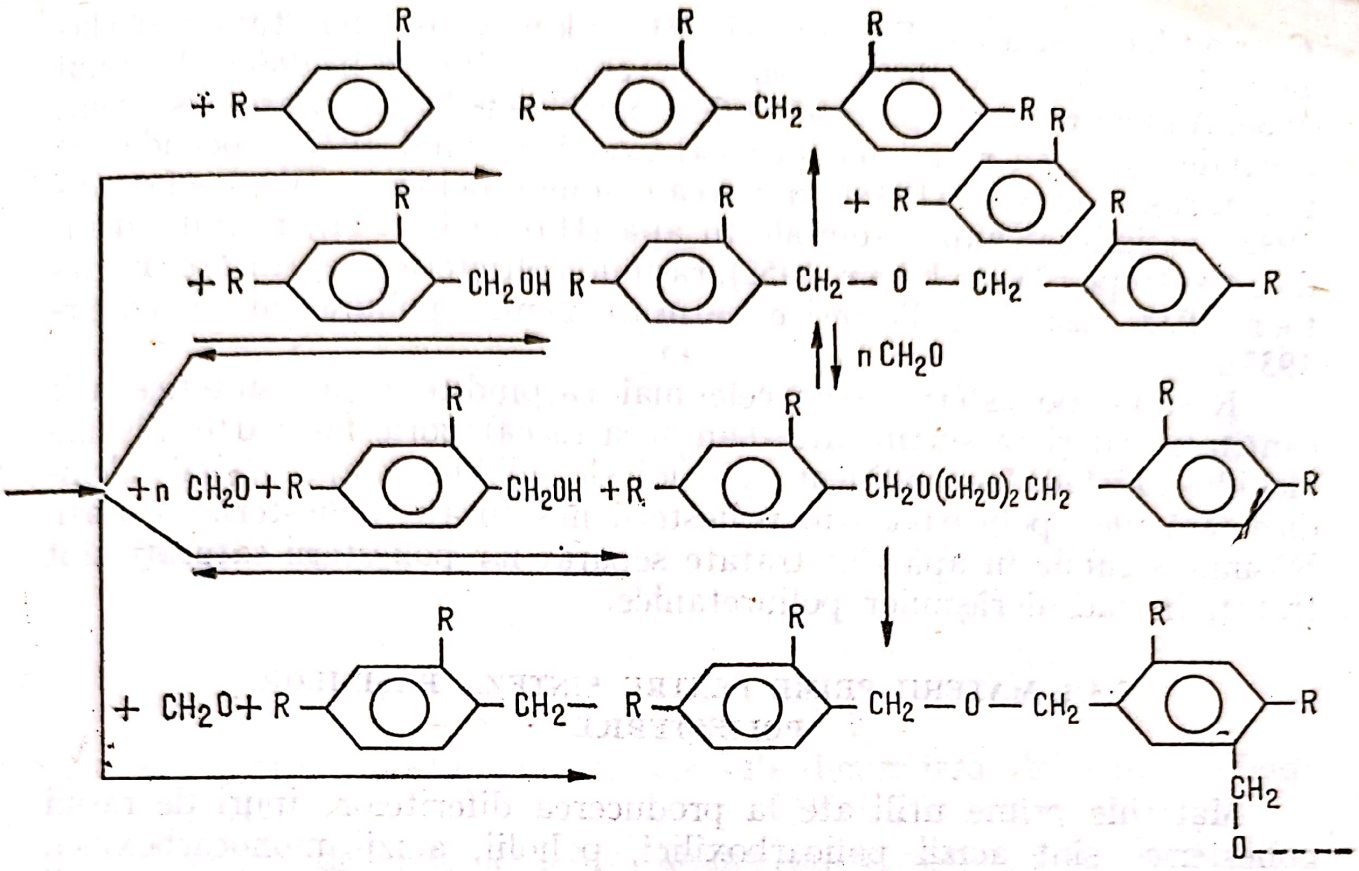
7.3. RĂȘINI DIN HIDROCARBURI AROMATE ȘI FORMALDEHIDĂ

Hidrocarburile aromate (benzenul, xilenul, naftalina etc.) pot să dea reacții de policondensare cu formaldehida în prezența unor acizi puternici.

Singurele produse utilizate în sectorul de lacuri și vopsele din această categorie sînt policondensatele de *m*-xilen și formaldehidă (cunoscute ca rășini XF).

Formarea lor are loc astfel:





Aceste rășini sînt oligomeri în care inelele benzenice sînt legate între ele prin punți metilenice și dimetileneterice [67].

Aceste produse pot fi eterificate cu alcooli sau esterificate cu acizi la cald ca și rezolii fenolici. Aceste reacții au loc la temperaturi de circa 250°C în prezența unor catalizatori (clorură de zinc, acizi sulfonici). Reacțiile au loc, de obicei, cu rășini alchidice, uleiuri vegetale, fenoli, colofoniu, rezoli alchilfenolici. Rășinile cunoscute ca XF-HARZE, TUNGOPHEN (precondensat cu alchilfenoli) sînt utilizate în combinație cu cauciuc clorurat și ciclizat, rășini alchidice și uleiuri vegetale [95].

7.4. RĂȘINI POLIESTERICE

Rășinile poliesterice se obțin prin esterificarea acizilor policarboxilici cu polioli.

Primii esteri polimeri au fost descoperiți de Berzelius în anul 1847 prin încălzirea glicerinei cu acid tartric, în anul 1853 de Berthelot (glicerină-acid camforic) și Von Bemmelen (glicerină, acid succinic și acid citric) și în anul 1901 de Smith (glicerină-acid ftalic).

Primele realizări tehnice în acest domeniu datează din anul 1910 (rășinile GLYPTAL realizate de Kienle). Tot Kienle și mai ales

Carothes și apoi Flory și Stockmayer au studiat și elaborat bazele tehnice ale procesului de poliesterificare începînd din anul 1930. Au fost realizate procesele tehnologice de policondensare în solvent, cocondensarea cu rășini fenolice (Hönel în anul 1932), cocondensarea cu rășini aminice (1938), vinilarea rășinilor alchidice (Wakeford-1942), rășinile alchidice solubile în apă (Hönel 1944), rășinile alchidice tixotrope (Winkler 1952), rășinile poliesterice nesaturate (Foster 1938) rășinile poliesterice saturate pentru poliuretani (Bayer-1937).

Rășinile poliesterice sînt cele mai răspîndite rășini sintetice atît cantitativ cît și ca sortimente. Din această categorie fac parte, rășinile alchidice, alchidicele modificate, alchidicele solubile în apă, rășinile alchidice fără ulei, policarbonații, poliesterii nesaturați, poliesterii saturați. Rășinile solubile în apă sînt tratate separat iar poliesterii saturați sînt tratați în cadrul rășinilor poliuretanice.

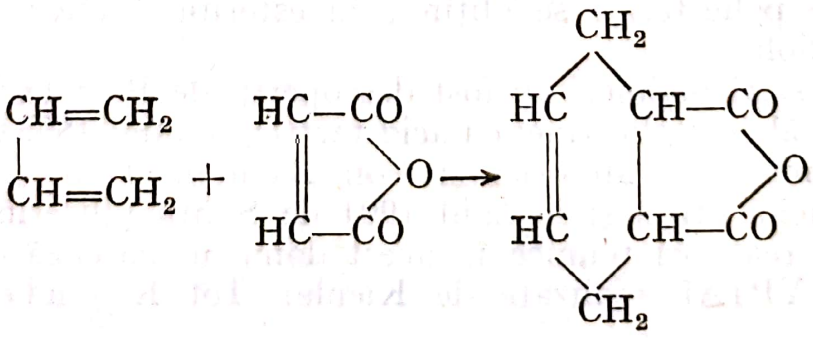
7.4.1. MATERII PRIME PENTRU SINTEZA RĂȘINILOR POLIESTERICE

Materiile prime utilizate la producerea diferitelor tipuri de rășini poliesterice sînt acizii policarboxilici, poliolii, acizii monocarboxilici, uleiurile vegetale și substanțele utilizate pentru modificare (monomerii vinilici, poliaminele etc.).

Acizii cei mai utilizați sînt:

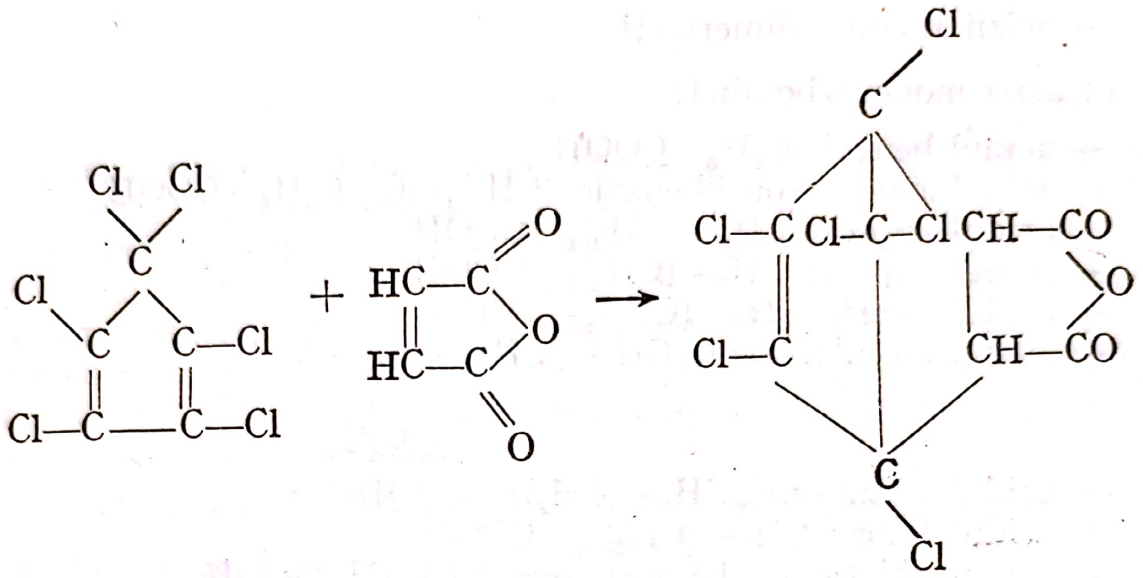
a) acizi aromatici și cicloalifatici policarboxilici:

—acidul și anhidrida ortoftalică;
— acidul izoftalic;
— acidul tereftalic și tereftalul de dimetil;
— acidul și anhidrida trimelitică (acid 1,2,4-benzen tricarboxilic);
— acidul și anhidrida piromelitică (acid 1,2,4,5-tetracarboxilic);
— acidul difenolic (produs de condensare din 2 moli fenol și 1 mol acid levulinic);
— anhidrida tetrahidroftalică obținută din butadienă și anhidrida maleică



Scanned with OKEN Scanner

— anhidridă hexahidroftalică;
— anhidride tetraclor și tetrabromftalice;
— acidul și anhidrida hexaclorendometilentetrahidroftalică obținută din adiția anhidridei maleice la hexaclorciclopentadienă:

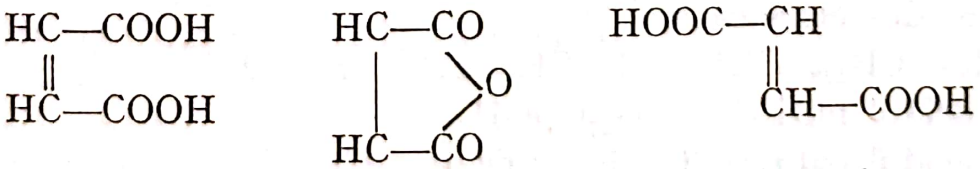


Acest produs este cunoscut și sub denumirea de acid clorendic sau acid HET.

— anhidrida endometilentetrahidroftalică obținută din adiția anhidridei maleice la ciclopentadienă (anhidridă nadică)

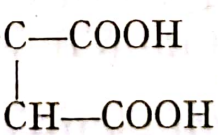
b) acizi alifatici policarboxilici:

— acidul adipic $HOOC-(CH_2)_4-COOH$
— acidul succinic $HOOC-(CH_2)_2-COOH$
— acidul acelaic $HOOC-(CH_2)_7-COOH$
— acidul sebacic $HOOC-(CH_2)_8-COOH$
— acidul glutaric $HOOC-(CH_2)_3-COOH$
— acidul malonic $HOOC-CH_2-COOH$
— acidul pimelic $HOOC-(CH_2)_5-COOH$
— acidul diglicolic $HOOC-CH_2-O-CH_2-COOH$
— anhidrida și acidul maleic (forma cis), acidul fumaric (forma trans)



acid maleic anhidridă maleică acid fumaric

— acidul itaconic



— acizii dimeri din acizi grași
— acid citric $HOOC—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}—COOH—CH_2—COOH$

— acizii rezinici dimerizați

c) acizi monocarboxilici:

— acidul benzoic $C_6H_5—COOH$
— acidul paraterțbutilbenzoic $(CH_3)_3—C—C_6H_4—COOH$
— acidul caproic $CH_3—(CH_2)_4—COOH$
— acidul caprilic $CH_3—(CH_2)_6—COOH$
— acidul capric $CH_3—(CH_2)_8—COOH$
— acidul 2-etilhexanoic $CH_3—(CH_2)_3—\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}—COOH$
— acidul pelargonic $CH_3—(CH_2)_7—COOH$
— acidul lauric $CH_3—(CH_2)_{10}—COOH$
— acidul abietic și alți acizi rezinici $C_{19}H_{29}COOH$
— acidul crotonic $CH_3—CH=CH—COOH$
— acizii cu carbon terțiar (acizi Versatic)

$$R_1—C\begin{matrix}\diagup R_2\\ —COOH\\ \diagdown R_3\end{matrix} \qquad \text{unde } R_1 + R_2 + R_3 = 9—11C$$

obținuți prin sinteză KOCH din olefine, oxid de carbon și apă.

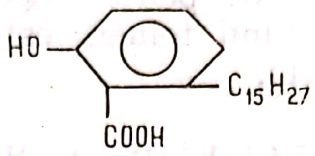
— acidul cinamic $C_6H_5—CH=CH—COOH$
— acidul stearic $CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$
— acidul oleic $CH_3—(CH_2)_7—CH—CH—(CH_2)_7—COOH$
— acidul linoleic $CH_3—(CH_2)_4—CH=CH—CH_2—CH=$
$=CH—(CH_2)_7—COOH$
— acidul linolenic $CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=$
$=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$
— acidul eleostearic
$CH_3—(CH_2)_3—CH=CH—CH=CH—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$
— acidul miristic $C_{13}G_{27}COOH$
— acidul palmitic $C_{15}H_{31}—COOH$
— acidul lactic $C_2H_4(OH)(COOH)$
— acidul isanic $CH_2=CH—(CH_2)_4—C\equiv C—C=C—(CH_2)_7—COOH$
— acidul ricinoleic
$CH_3—(CH_2)_5—CHOH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$

Scanned with OKEN Scanner

— acidul licanic

$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_6-CO-(CH_2)_2-COOH$

— acidul anacardic



— acizii grași din uleiuri vegetale sau uleiurile respective (in, tung, oiticica, soia, floarea soarelui, ricin, ricin deshidratat, cocos, bumbac, porumb, perilla, șofran, cînepă, arahide, ricin hidrogenat, sîmburi de struguri) și, de asemenea, acizii grași din tall (cu conținut scăzut sau ridicat în acizii rezinici) și uleiul de pește. Acești acizi grași naturali sînt formați din amestecuri în diverse proporții din acizii cu 18 atomi de carbon (stearic, oleic, linoleic, linolenic, eleostearic, ricinoleic etc.) și uneori și alți acizi grași superiori.

— acizii grași sintetici (C_6-C_{10} și $C_{10}-C_{20}$)

d) Poliolii cei mai utilizați sînt:

— etilenglicolul $HOCH_2-CH_2OH$

— di și trietilenglicolul

$HOCH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2OH$ și

$HOCH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2O-CH_2-CH_2OH$

— polietilenglicolii

— propilenglicolul $CH_3-CHOH-CH_2OH$

— 1,3-butilenglicolul $CH_3-CHOH-CH_2-CH_2OH$

— hexilenglicolul $CH_3-CHOH-CH_2-COH-(CH_3)_2$

— neopentilglicolul (2, 2-dimetil, 1,3-propandiol)

$$HOCH_2-C\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\\CH_3\end{matrix}$$

— glicerina $HOCH_2-CHOH-CH_2O$

— trimetilolpropanul $CH_3-CH_2-C-(CH_2OH)_3$

— trimetiloletanul $CH_3-C-(CH_2OH)_3$

— 1,2,6-hexantriolul

— pentaeritrita $C-(CH_2OH)_4$

— dipentaeritrita $(HOCH_2)_3-CH_2-O-CH_2-(CH_2OH)_3$

— pentaeritrită cu diferite conținuturi în dipentaeritrită

— sorbitolul $HOCH_2-(CHOH)_4-CH_2OH$

— α-metilglucozid $C_7H_{14}O_6$

— acidul dimetilolpropionic $CH_3-C(CH_2OH)_2COOH$

Scanned with OKEN Scanner

— bisfenolul hidrogenat
— bisfenolul *A* etoxilat sau propoxilat (DIANOL 22 și 33)
— tris (2-hidroxietil) — izocianuratul.

Dintre substanțele utilizate pentru modificarea acestor rășini sînt monomerii vinilici (stiren, vinil toluen, esterii acrilici și metacrilici); poliaminele și poliamidele etc.

7.4.2. RĂȘINI ALCHIDICE

Rășinile alchidice sînt rășini poliesterice care conțin acizi grași ai uleiurilor vegetale în compoziția lor, sînt fabricate deci din trei componenți principali — acizi policarboxilici, acizi monocarboxilici (uleiuri vegetale sau animale, mono sau digliceride derivate din aceste uleiuri) și polioli.

Rășinile alchidice au fost și sînt cea mai importantă clasă de rășini sintetice în fabricația de lacuri și vopsele, și cerneluri poligrafice datorită atît economicității lor cît și marii posibilități de a se obține cele mai variate proprietăți, aplicabile în aproape toate circumstanțele proceselor de vopsire. Ele s-au dezvoltat în paralel cu chimic macromoleculară influențînd-o în dezvoltarea ei și introducînd realizările ei în alte domenii.

Și la noi în țară se fabrică într-un sortiment foarte larg și ocupă primul loc în utilizarea în domeniul lacurilor și vopselelor.

Ele se clasifică din diferite puncte de vedere astfel:

În funcție de conținutul în ulei sau în acizi grași (recalculat în ulei) în:
— rășini slabe cu sub 40 % ulei
— rășini medii cu 40—60 % ulei
— rășini grase cu peste 60 % ulei

Rășinile grase cu peste 75 % ulei vegetal se mai numesc și uleiuri alchidice.

În funcție de anumite proprietăți ale lor legate de compoziția lor chimică specială date de agenți modificatori în:
— rășini solubile în apă;
— rășini alchidice tixotrope;
— rășini alchidice obișnuite;
— rășini alchidice vinilate;
— rășini alchidice modificate cu metale (chelatizate);
— rășini alchidice uretanizate;
— rășini alchidice siliconate;
— rășini alchidice modificate cu rășini fenolice.

În funcție de modul de utilizare în:
— cu uscare la aer;
— cu uscare la cuptor;
— nesicative, plastifiante sau elastifiante.

Scanned with OKEN Scanner

Răşinile alchidice medii şi grase se folosesc ca lianţi pentru vopselele cu uscare de aer. Formarea peliculei în acest caz este o combinaţie de uscare fizică şi oxidativă. După evaporarea solventului se formează un gel care are o structură macromoleculară asemănătoare cu a lacurilor de ulei şi care prin reacţie cu oxigenul din aer (oxido-polimerizare) formează pelicula în acelaşi mod ca şi uleiurile sicative.

Peliculele au o rezistenţă la apă, intemperii, produse chimice, superioară acelora obţinute din vopsele pe bază de ulei, de asemenea şi o viteză de uscare superioară. Proprietăţile peliculelor sînt cu atît mai bune cu cît răşina este mai slabă.

Uleiul de in este cel mai utilizat ulei la producerea răşinilor alchidice foarte grase grase şi medii. Din cauza conţinutului său ridicat în acid linolenic dau pelicule care se îngălbenesc rapid sub acţiunea luminii solare. Uleiul de in astăzi nu se mai foloseşte aproape de loc la producerea alchidelor slabe.

Uleiurile semisicative şi în primul rînd uleiurile de soia dar şi uleiurile de floarea soarelui, de germeni de porumb, de bumbac, de seminţe de struguri folosite în răşinile alchidice grase şi medii dau pelicule cu rezistenţe superioare la lumină şi intemperii. Uscarea superficială a peliculelor este diferită puţin ca viteză de aceea a alchidelor echivalente cu ulei de in, dar uscarea în adîncime este echivalentă sau chiar mai bună.

Uleiul cel mai bun pentru alchidele grase şi medii este uleiul de şofran care conţine peste 75 % acid linoleic şi numai 1 % acid linolenic şi care îmbină avantajele uleiului de in cu acele ale uleiului de soia.

Uleiul de tung, de oiticica şi Perilla sînt folosite pentru creşterea vitezei de uscare şi a rezistenţei la apă a peliculelor. Ele sînt însă greu de utilizat, deoarece conduc la gelatinizare rapidă în sinteza răşinii. Uleiul de peşte îmbunătăţeşte rezistenţa la apă şi la coroziune a peliculelor.

Acizii graşi de tall (numit uneori impropriu ulei de tall) îmbunătăţesc rezistenţa la lumină a peliculelor.

Răşinile alchidice slabe se folosesc în vopselele cu uscare la cald în combinaţie cu răşini ureo sau melaminoformaldehidice sau în lacurile care formează pelicule prin cataliză acidă.

Pentru răşinile alchidice slabe se folosesc mai ales uleiurile de cocos, palmier, arahide, acizii graşi sintetici (cu 6—10 atomi de carbon), uleiul de ricin hidrogenat cum şi uleiul de ricin deshidratat, uneori şi uleiul de soia, de tall şi de in.

Uleiul de ricin ca atare se foloseşte în alchidele grase, medii sau slabe nesicative care sînt răşini plastifiante pentru lacuri nitrocelulozice, ureoalchidice etc.

Scanned with OKEN Scanner

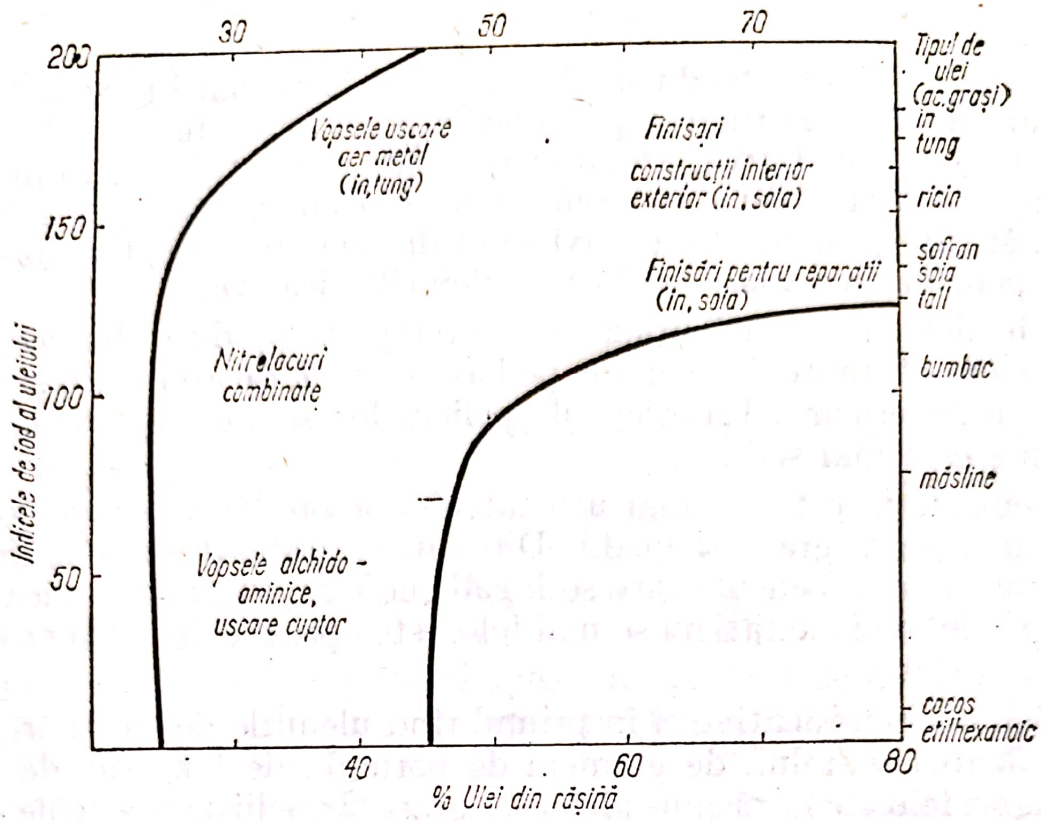


Fig. 7.9. Domenii de utilizare ale vopselelor pe bază de rășini alchidice:

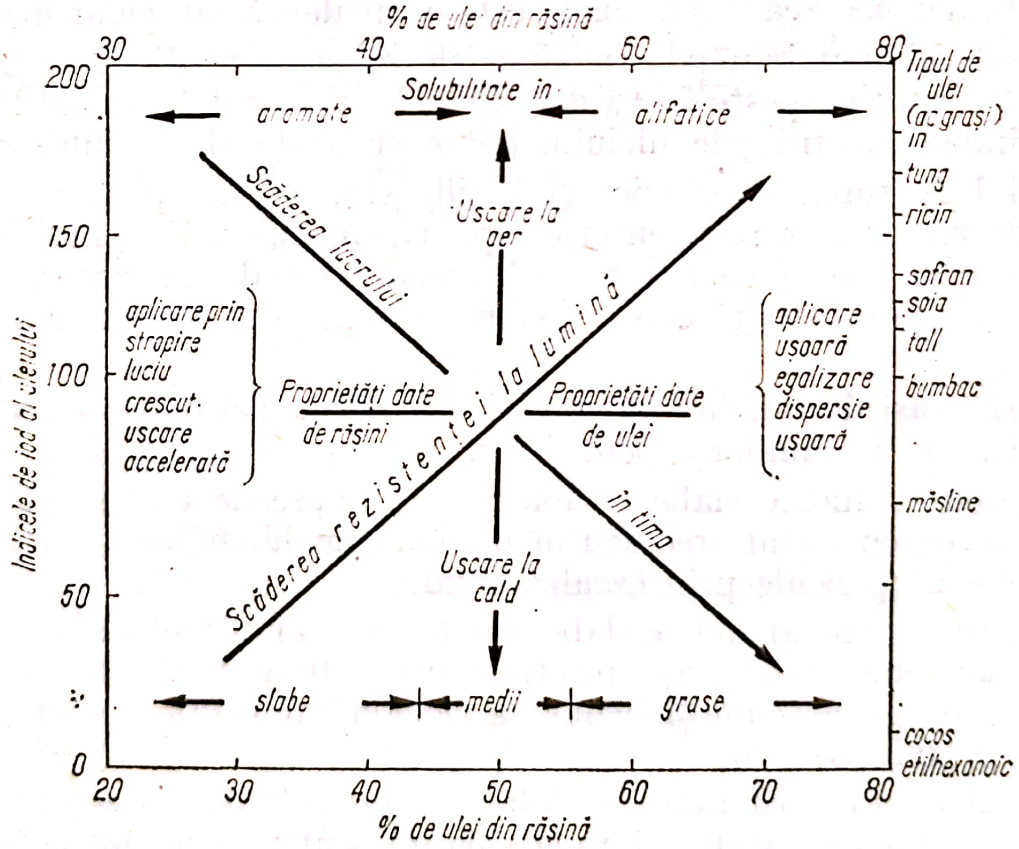


Fig. 7.10. Influența conținutului și tipului de ulei asupra unor proprietăți ale rășinilor alchidice.

Scanned with OKEN Scanner

Prin deshidratare catalitică uleiul de ricin dă uleiul de ricin deshidratat (uleiul de ricinen) care are o comportare apropiată de a uleiului de tung, deoarece conține o proporție însemnată de legături duble conjugate.

$$CH_3-(CH_2)_4-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \longrightarrow$$

acid ricinoleic

$$\rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{25-38\%} CH_3-(CH_2)_4-CH_2-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \\ \text{acid 9,11-ricinenic} \\ \xrightarrow{62-75\%} CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \\ \text{acid 9,12-ricinenic} \end{cases}$$

În fig. 7.9 și 7.10 sînt arătate domeniile de utilizare și proprietățile rășinilor alchidice în funcție de natura și de conținutul lor în ulei.

Anhidrida ftalică este cel mai des folosită ca acid bibazic. În ultimii ani ea a început a fi înlocuită cu acidul izoftalic și cu acidul tereftalic (fig. 7.11).

Acidul izoftalic care are un punct ridicat de topire și o slabă solubilitate necesită o temperatură de esterificare mai ridicată. Esterificarea primei grupe carboxilice și formarea semiesterului are loc mult mai lent la acidul izoftalic, în schimb cea de a doua grupă se esterifică cu mult mai repede deoarece nu au loc împiedicări sterice ca la acidul ortoftalic, din care cauză pericolul de gelatinizare este mai mare. Acidul izoftalic are o funcționalitate reală mai mare ca acidul ortoftalic și pentru a evita gelifierile se scade funcționalitatea totală a sistemului prin introducerea de acizii monocarboxilici (ex. ac. butilbenzoic, benzoic, lactic) sau glicoli bifuncționali. O altă cale este aceea a utilizării acidolizei în locul alcoolizei, respectiv tratarea uleiului modificator cu acid izoftalic și apoi policondensarea cu polioli a ester alcoolilor formați (fig. 7.12).

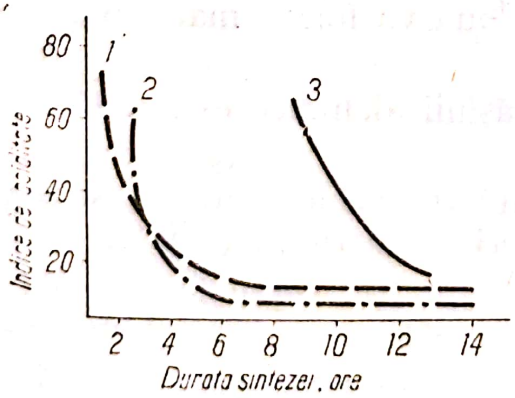


Fig. 7.11. Viteza de policondensare la rășinile alchidice cu 65% ulei de soia și glicerină cu diferiți acizi bibazici.

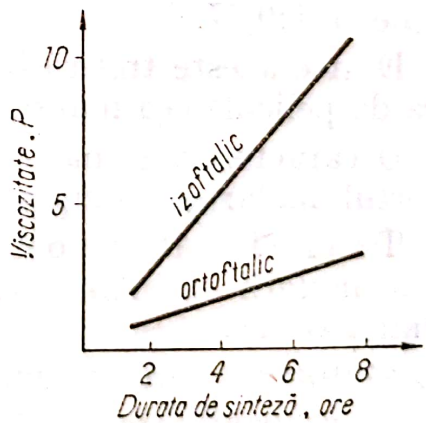


Fig. 7.12. Vîscozitatea rășinilor alchidice izoftalice în comparație cu cele ortoftalice.

Scanned with OKEN Scanner

Alchidele izoftalice la același conținut de ulei usucă mai repede decît cele ortoftalice, dau pelicule cu proprietăți mecanice și cu rezistențe chimice sau la intemperii mai bune. O utilizare specifică este realizarea de rășini alchidice cu 80—90 % ulei pentru vopsele pentru construcții.

Acidul tereftalic se folosește mai ales sub formă de dimetilester, realizarea rășinii alchidice fiind și mai dificilă decît în cazul acidului izoftalic.

Alchidicele tereftalice se folosesc de mai mulți ani în lacurile electroizolante, dar în ultimul timp au început să se folosească și în alchidele obșinuite pentru obținerea unor caracteristici peliculogene superioare.

Formularea rășinilor alchidice. Formularea rășinilor alchidice este unul din domeniile cele mai cercetate ale chimiei rășinilor sintetice.

Cea mai utilizată metodă de formulare este caracterizarea rășinii prin conținutul ei în ulei:

$$\text{conținut în ulei} = \frac{\text{ulei}}{\text{rășină alchidică}} \times 100$$

sau prin conținutul în anhidridă ftalică (sau acid bibazic).

Ambele procedee de caracterizare sînt incomplete dat fiind varietatea ingredienților folosiți la producerea rășinilor alchidice. Astfel, o rășină avînd un raport molar anhidrida ftalică/glicerină/acizi grași ulei de in de 1:1:0,70 în cazul utilizării trimetilolpropanului în loc de glicerină conduce la trei rășini alchidice diferite ca proprietăți după modul de calcul:

— la același raport molar 1:1:0,70;

— la aceeiași cantitate de anhidridă ftalică în care caz raportul molar al componenților devine 1:1:0,56;

— la aceeași cantitate de ulei cînd raportul molar al componenților devine 1:1:0,77.

Dintre aceste trei rășini cea de a doua va forma mai rapid peliculă și va da pelicula cea mai dură.

O caracterizare mai completă a rășinii alchidice este dată deci de raportul molar al componenților.

Temple Patton [131] a studiat bazele teoretice și practice ale formulării rășinilor alchidice elaborînd patru modalități de calcul pornind de la:

— funcționalitatea medie totală a sistemului;

— probabilitatea legării cap la cap a monomerilor;

— indicele de aciditate în momentul gelifierii;

— masa moleculară medie în momentul gelifierii.

Scanned with OKEN Scanner

El a pornit de la studiile și ecuațiile de bază stabilite de Carothers care a definit noțiunea de funcționalitate a unei molecule și a unui sistem.

Funcționalitatea unei molecule f este dată de numărul de grupe reactive conținute în ea, care sînt capabile să reacționeze cu alte molecule, iar funcționalitatea medie a unui sistem F este dată de raportul dintre suma grupelor reactive ale moleculelor din sistem și numărul acestor molecule.

Patton a utilizat în stabilirea ecuațiilor sale următoarele notații:

f — funcționalitatea unei molecule;

F — funcționalitatea medie a unui sistem;

m_0 — numărul de molecule prezente inițial;

m_p — numărul de molecule prezente la sfîrșitul reacției;

e_0 — numărul de grupe funcționale reactive prezente inițial;

e_i — idem, la un moment dat al reacției;

e_A și e_B — numărul de grupe carboxilice (hidroxilice) prezente în sistem;

M — masa moleculară medie a polimerului;

E — masa moleculară echivalentă a polimerului;

P — gradul de desăvîrșire al reacției (exprimat față de unitate, de ex. 60% este exprimat 0,60);

x — gradul mediu de polimerizare (policondensare);

G — masa totală a reactanților;

R — raportul dintre suma grupelor hidroxil și suma grupelor carboxil $= e_B/e_A$;

IA — indicele de aciditate (mg KOH/g substanță);

IA_0 — indicele de aciditate inițial.

Prin însăși definiție

$$F = \frac{e_6}{m_0} = \frac{e_A + e_B}{m_6} \quad \text{iar}$$

$IA = 56{,}100\ e_A/G_{alchid}$ unde e_A reprezintă numărul de grupe carboxilice nereacționate iar G_{alchid} este cantitatea de rășină alchidică în care se găsesc cele e_A grupe carboxilice nereacționate.

Rășinile alchidice se produc întotdeauna în prezența unui exces de grupe hidroxilice pentru a se putea controla reacția de policondensare și a nu se ajunge la un gel neutilizabil.

$$\%\ \text{exces OH} = 100\,\frac{e_B - e_A}{e_A} = 100\ (R - 1)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă nu se iau în considerație grupele reactive date de uleiul vegetal, monoglicerida sau acizii grași ai acestuia se folosește raportul r al grupelor hidroxilice date de poliol și necombinate și al grupelor carboxilice nereacționate de poliacid. Între R și r există o legătură:

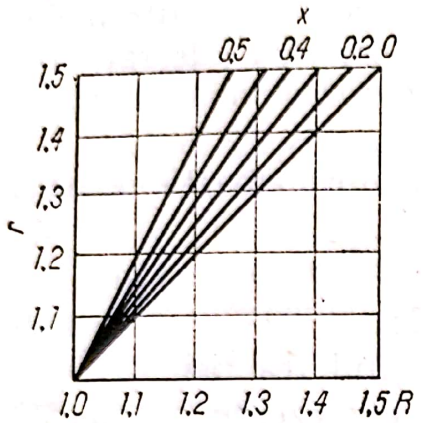


Fig. 7.13. Grafic legînd R de r și x

$$r = \frac{R - x}{1 - x}$$

unde x reprezintă fracția totală de echivalențe acizi (reacționați și nereacționați) cu care acizii grași monofuncționali contribuie în uleiul vegetal (fig. 7.13).

Numărul de grupe funcționale care au reacționat la un moment dat este $e_i = k(m_0 - m_p)$ iar gradul de desăvîrșire al reacției este raportul dintre numărul de grupe ce au reacționat față de numărul de grupe reactive inițial:

$$P = \frac{e_i}{e_0} = \frac{k(m_6 - m_p)}{e_0} = \frac{k}{F} - \frac{K}{xF}$$

unde x este gradul de policondensare la $P\%$ reacție $\left(x = \frac{m_0}{m_p}\right)$ care crește de la 1 spre infinit (monomer ⟶ dimer ⟶ trimer ⟶ tetramer ⟶ gel). Deoarece termenul $\frac{k}{xF}$ tinde spre zero, în momentul gelifierii $P_{gel} = \frac{k}{F} = K\frac{m_0}{e_0}$.

P a t t o n stabilește patru sisteme teoretice de formulare a rășinilor alchidice și anume pe bază de:

— funcționalitatea medie a sistemului F;

— probabilitatea p a reacției unei grupe reactive pentru a da legături între lanțuri după ce reacția de poliesterificare a luat sfîrșit;

— indicele de aciditate în momentul gelifierii;

— masa moleculară medie în momentul gelifierii.

În primul caz procentul de desăvîrșire al reacției în momentul gelifierii dă o valoare care permite calcularea unei constante k, care permite ajustarea calculelor pentru următoarele șarje. Este metoda cea mai simplă și directă. Al doilea sistem este relativ simplu pentru compozițiile cu un număr limitat de componenți. Al treilea sistem permite calcularea indicelui de aciditate al unui gel alchidic, care dă date pentru corectarea experimentală a următoarelor șarje. Acest sistem se aplică la alchidicele pe bază de glicerină și este foarte greoi.

Scanned with OKEN Scanner

Ultimul sistem permite calcularea masei moleculare medii teoretice, care poate fi foarte greu determinată experimental.

În cazul unei rășini alchidice care conține următorii componenți A_1; A_2 și B_x se folosesc următoarele ecuații:

$$100 = A_1 + A_2 + B_x;$$

$$R = B_x/(A_1 + A_2).$$

Ecuațiile preconizate de cele patru sisteme de calcul sînt:

$$(F) \quad P = Km_0/2e_A$$

$$(\not p) \quad \not p = P^2 f_{A_2}/R$$

$$(IA) \quad (IA)\,(G)/56{,}1 = A_2/_2 + A_1/_8 - B_x/3$$

$$(M) \quad m_{IA} = G/M_{IA} = B_x/x - A_2/_2 + G(IA)/56{,}1$$

Ecuațiile de calcul al celor trei componenți sînt (R fiind fixat în prealabil);

$$A_1 = 100 - A_2 - B_x$$

$$R_x = R/(1 + R)$$

iar pentru A_2 în fiecare sistem de lucur:

$$(F) \quad A_2 = \left[\frac{2R}{x} - \frac{4P}{k} + 2\right]/(1 + R)$$

$$(\not p) \quad A_2 = \not p B_x/P^2$$

$$(IA) \quad A_2 = \frac{1}{1 + R}\left[\frac{8R}{9} - \frac{1}{3}\right]$$

$$(M) \quad A_2 = \frac{2R}{2(1 + R)} + \frac{2G(IA)}{56{,}1} - 2\frac{G}{M_{IA}}$$

unde: k este constantă a cărei valoare este 2 sau foarte apropiată de 2;

G — cantitate totală a componenților introduși în reacție;

M_{IA} = numărul de molecule rămase nereacționate în momentul determinării indicelui de aciditate (deci la punctul de gelifiere).

Metode de fabricare a rășinilor alchidice. Fabricarea rășinilor alchidice se face în principal prin următoarele două metode:

— alcooliza uleiurilor vegetale și poliesterificarea amestecului de mono și digliceride obținut;

— poliesterificarea acizilor grași ai uleiurilor vegetale cu polioli, acizi policarboxilici sau alți acizi organici.

Scanned with OKEN Scanner

Mai rar se folosesc următoarele metode:

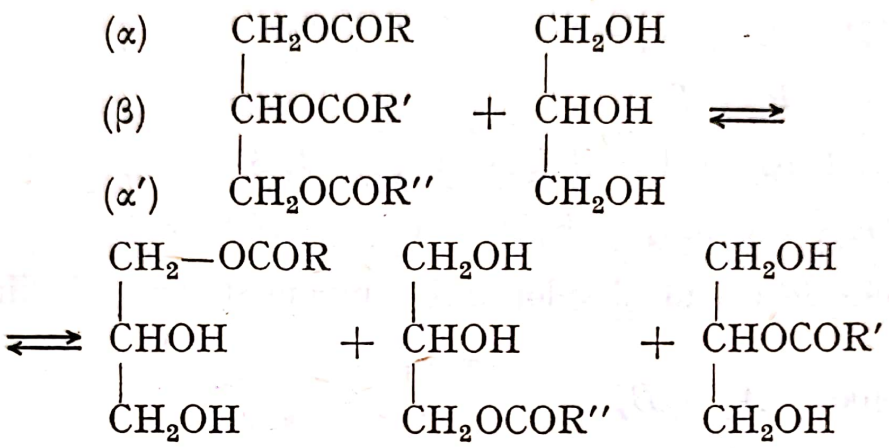
— acidoliza uleiurilor vegetale cu acizi dicarboxilici și apoi polieste-rificarea cu polioli în fază unică;

— în fază unică.

Toate aceste procedee pot fi realizate în mediu de solvent sau prin fuziune (în bloc).

Metoda prin alcooliză este cea mai des utilizată și de obicei și cea mai economică.

Alcooliza trigliceridelor are loc prin următoarea reacție:



Alcoliza se poate face cu glicerină sau cu alți polioli. Fiind o reacție de echilibru, în amestecul final se vor găsi cu precădere monogliceridele dar și digliceride și chiar urme de trigliceride nereacționate precum și polioli. Se poate ajunge de obicei pînă la 56% monogliceridă din care 90—92% este α—monogliceridă și numai 8—10% este β—monogliceridă.

Alcooliza este catalizată de acizi organici monobazici (stearic, oleic, benzoic) sau de oxizi, hidroxizi ai unor metale ca Li, Na, K, Pb, Ca, sau sărurile acestora cu acizi organici (oleat, ricin oleați, naftenați).

Hidroxizii de litiu și sodiu sînt cei mai eficace catalizatori dar ei influențează negativ caracteristicile peliculei obținute (tabelul 7.4).

Tabelul 7.4. **Influența catalizatorilor asupra alcoolizei (rășină alchidică cu 68% ulei de in și pentaeritrită)**

Catalizator	Timp de alcooliză la 250°C min	Culoare rășină alchidică	Caracteristici pelicule (cu 0,5% Pb + 0,05% Co)		
			Uscare, ore	Duritate Sward, %	Rez. sol. 2% NaOH min.
LiOH	10	7	$5^3/_4$	50	18
NaOH	50	7	6	50	18
$Ca(OH)_2$	40	5—6	$5^1/_2$	55	20
CaO	50	5—6	$5^3/_4$	56	20
PbO	30	6	5	56	25
$PbCO_3$	20	6	$5^1/_2$	54	25

Scanned with OKEN Scanner

Oxizii de calciu și plumb sau naftenatul de plumb dau reacții mai lente uneori ușoară tulbureală (prin formarea unor oleați de plumb) dar caracteristici peliculogene mai bune.

Alcooliza este influențată diferit de natura catalizatorului de la un tip de ulei la altul (fig. 7.14), de durata ei (fig. 7.15), de temperatură

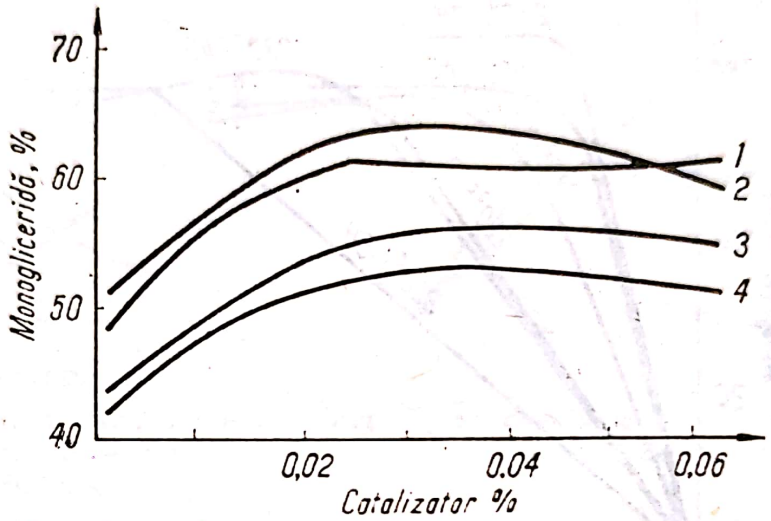


Fig. 7.14. Influența catalizatorului asupra alcoolizei

1 — ulei de in, 250°C, PbO; *2* — ulei de in, 250°C, PbO; *3* — ulei de bumbac 240°C, LiOH; *4* — ulei de bumbac, 250°C, LiOH.

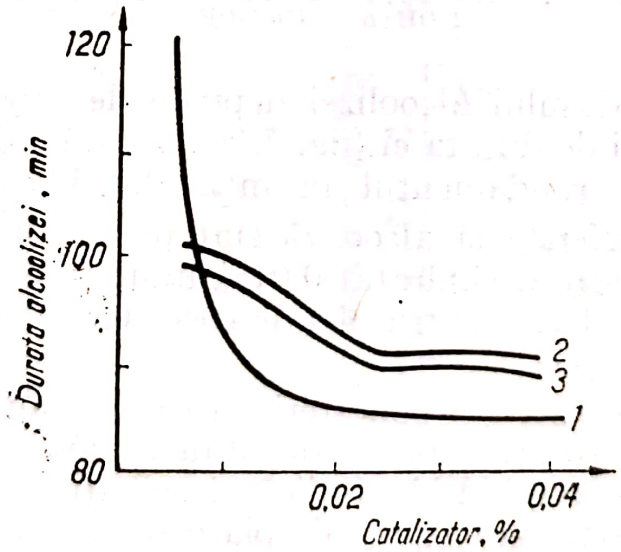


Fig. 7.15. Variația duratei alcoolizei în funcție de concentrația catalizatorului (Pb la 240°C).

1 —ulei de in; *2* ulei de șofran; *3* — ulei de soia

Scanned with OKEN Scanner

(fig. 7.16). Temperatura normală de lucru este 230 — 265°C iar durata de 20—60 min.

Mersul alcoolizei se urmărește prin creșterea solubilității amestecului în metanol sau alcool etilic.

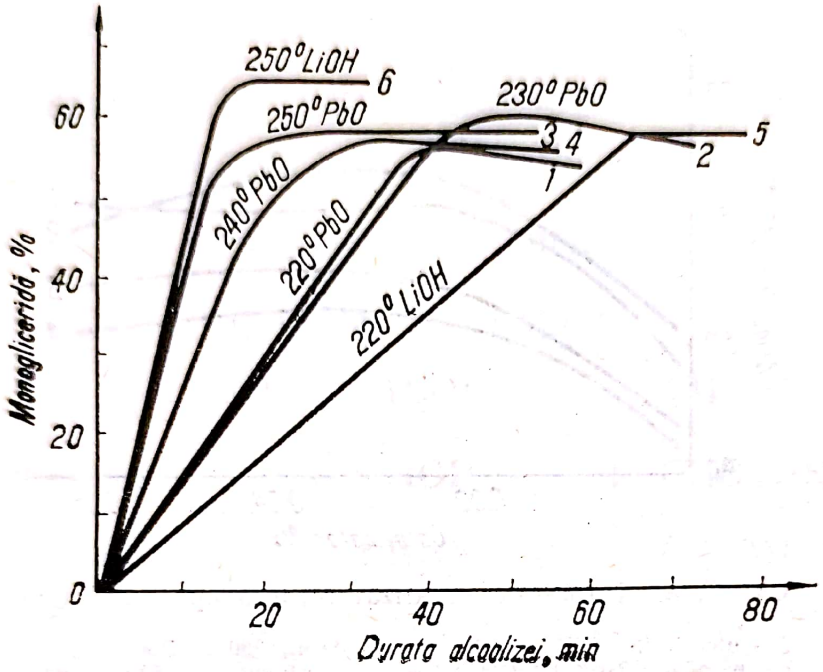


Fig. 7.16. Influența temperaturii asupra alcoolizei uleiului de in cu glicerină

1 — 220°PbO; *2* — 230°PbO; *3* — 250°PbO; *4* — 240°PbO; *5*—220° LiOH; *6* — 250°LiOH.

Compoziția produsului alcoolizei depinde de raportul inițial glicerină/ulei (fig. 7.17) și de durata ei (fig. 7.18). Există o durată maximă de alcooliză după care randamentul în monogliceridă rămîne constant.

Catalizatorii preferați la alcooliză sînt pentru ulei de soia 0,01% litargă, pentru ulei ricin deshidratat 0,01% litargă, pentru ulei de șofran 0,01% naftenat de calciu, pentru ulei de cocos 0,03% LiOH, pentru ulei de in 0,03% LiOH [63].

A doua fază de lucru — poliesterificarea se realizează la temperaturi de 200—260°C. În prealabil produsul de alcooliză se răcește la circa 170°C cînd se adaugă anhidrida ftalică și ceilalți acizi polibazici. Apa de reacție se îndepărtează fie prin simpla distilare la procedeul în bloc, fie cu ajutorul unui solvent auxiliar (benzină, toluen sau xilen) în sistem azeotrop cu ajutorul unui vas florentin.

Poliesterificarea se urmărește prin variația viscozității și a indicelui de aciditate (fig. 7.19 și 7.20).

Scanned with OKEN Scanner

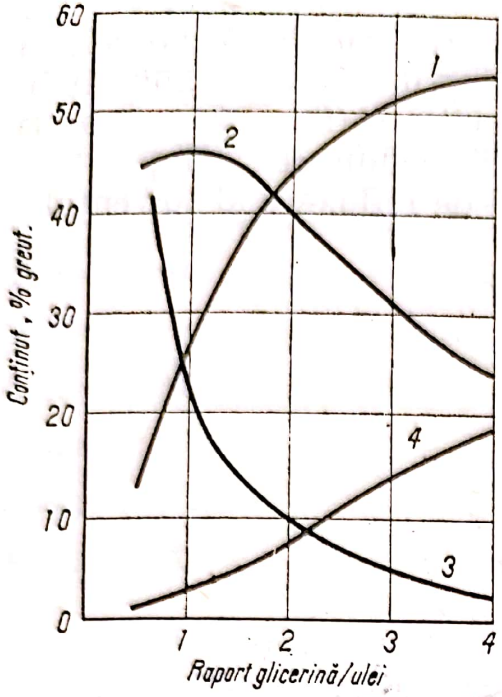


Fig. 7.17. Compoziția produsului alcoolizei în funcție de raportul inițial glicerină/ulei;

1 — monogliceridă; *2* — digliceridă; *3* — trigliceridă; *4* — glicerină.

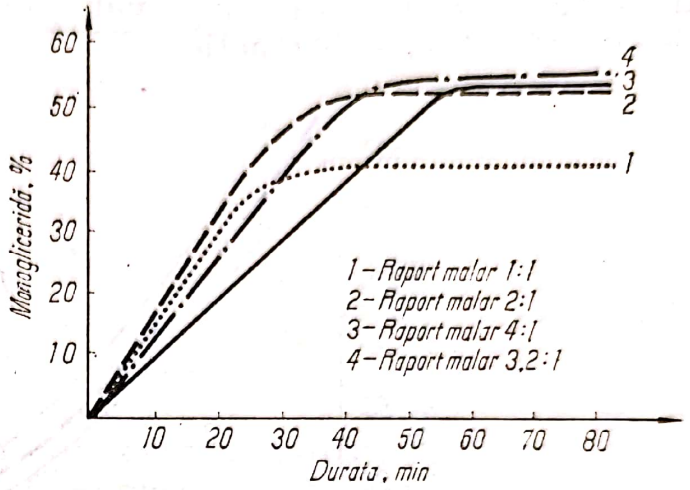


Fig. 7.18. Randamentul alcoolizei în funcție de durata ei.

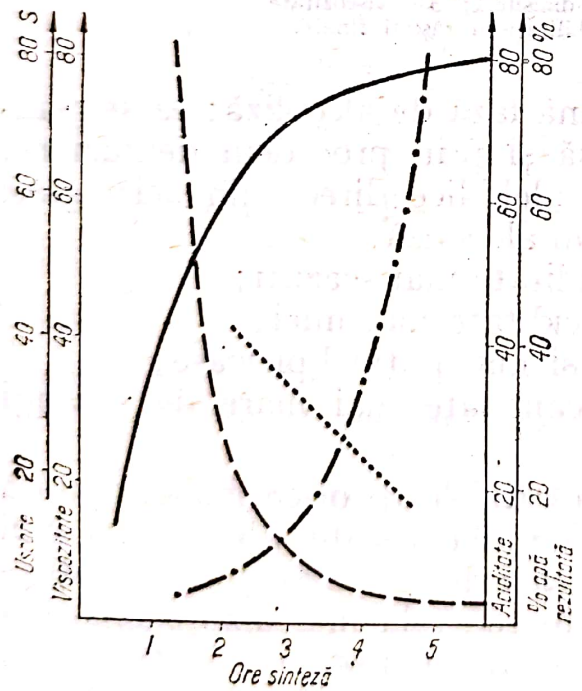


Fig. 7.19. Urmărirea sintezei în rășini alchidice cu 35% ulei de soia, 42% anhidridă ftalică și 37,5% exces hidroxil: —— apă rezultată — — — indice de aciditate, mg KOH/g — · — · — viscozitate, P ... viteza uscare la cuptor.

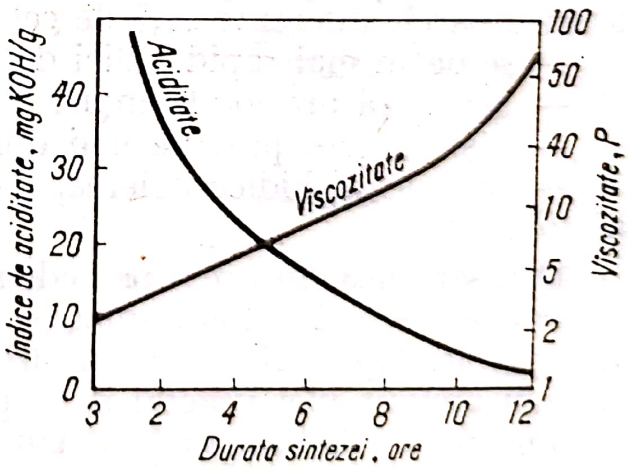


Fig. 7.20. Variația acidității și viscozității în = timpul sintezei rășinilor alchidice.

Scanned with OKEN Scanner

Centrul de cercetări protecții anticorosive lacuri și vopsele a introdus urmărirea directă a poliesterificării prin curbe de admisibilitate pe o diagramă viscozitate/indice de aciditate (fig. 7.21). Reacția de poliesterificare poate fi influențată prin modificarea temperaturii de lucru, debitul de gaz inert, vidul, debitul de refluxare al solventului de eliminare a apei de reacție.

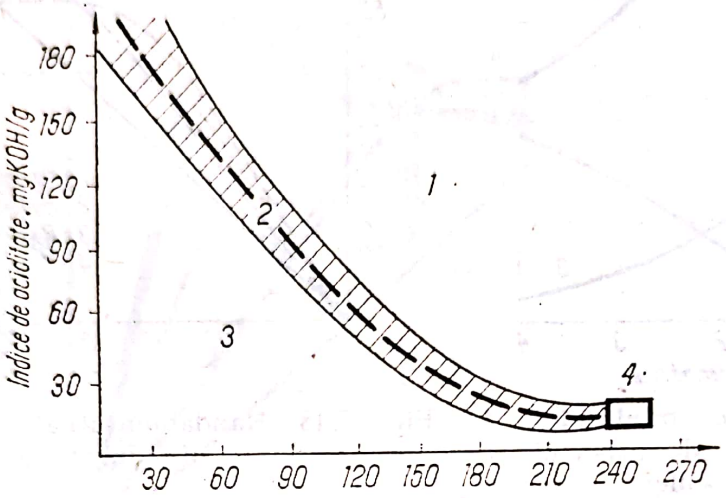


Fig. 7.21. Controlul sintezei rășinii alchidice prin curba viscozitate/aciditate:

1 — aciditate depășită; *2* — zonă admisibilă; *3* — viscozitate depășită; *4* — domeniu de admisibilitate al rășinii finale.

Poliesterificarea acizilor grași elimină faza de alcooliză; ea se realizează de obicei în solvent, uneori însă și prin procedeul de fuziune.

Procedeul de obținere a rășinilor alchidice direct din acizi grași dă următoarele diferențe față de cel prin alcooliză:

— se obțin mai rapid indici de aciditate mai scăzuți;
— gelifierea are loc la indici de aciditate mai mici;
— rășinile dau pelicule mai dure și mai puțin lipicioase;
— rășinile alchidice tolerează o cantitate mai mare de solvenți alifatici.

De asemenea, în acest procedeu pot fi folosiți orice polioli, fără a mai exista în mod obligatoriu glicerina provenită din alcooliză. Pot fi folosiți și acizi grași sintetici sau numai unii din acizii grași din constituția unui anumit ulei vegetal și se poate controla mai bine compoziția reactanților. Pe de altă parte, acizii grași sînt mai scumpi, sînt corosivi, congelează la temperaturi scăzute și nu pot fi depozitați timp îndelungat deoarece se închid la culoare (131).

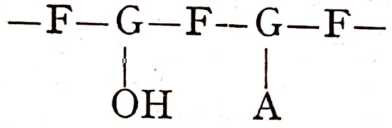
Structura chimică a rășinilor alchidice obținute este diferită, atît datorită vitezei de reacție, cît și compoziției diferite a componenților (tabelul 7.5).

Scanned with OKEN Scanner

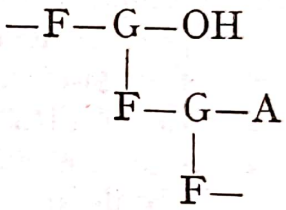
Tabelul 7.5. **Vitezele de reacție ale materiilor prime pentru sinteza rășinilor alchidice**

Viteză de reacție	Grupe — COOH			Grupe — OH Glicerină	
	Anhidridă ftalică		Acizi grași		
	prima	semiester		primare	secundare
Foarte rapidă	x				x
Rapidă	x				x
Medie-rapidă		x			x
Medie			x		x
Lentă			x		x
Foarte lentă		x			x

Astfel rășinile alchidice slabe vor avea următoarea structură aproximativă (F = anhidridă ftalică, G = glicerină, A = acid gras):

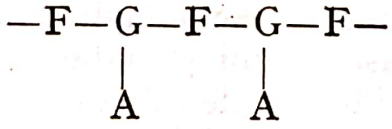


din acizi grași

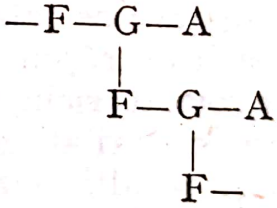


prin alcooliză

iar la rășinile alchidice grase:



din acizi grași



prin alcooliză

Metoda acidolizei este mai puțin folosită deoarece la temperaturile ridicate la care are loc, 280—300°C, anhidrida ftalică se volatilizează excesiv. Ea a început să fie utilizată odată cu introducerea alchidelor izo și tereftalice.

Utilizarea acidului izoftalic la producerea rășinilor alchidice este mai dificilă. Pe cînd la anhidrida ftalică semiesterul se obține repede la o temperatură scăzută, la acidul izoftalic care are o temperatură de topire mai ridicată și o solubilitate mai slabă, semiesterul se formează greu și la temperatură ridicată. În schimb esterificarea celei de a doua grupe carboxilice are loc lent la anhidrida ftalică din cauza impiedicărilor

Scanned with OKEN Scanner

sterice și rapid la acidul izoftalic, ceea ce creează greutăți la faza de poliesterificare cauzînd gelifieri rapide.

Evitarea acestor inconveniente se face în primul rînd prin acidoliza uleiului vegetal cu acid izoftalic (67, 70, 93).

În brevetul R.S.R. 58612/1974 se propune o acidoliză polimerizantă, care ușurează și mai mult poliesterificarea din a doua fază.

Pentru temperarea poliesterificării se mai utilizează un adaos de acizi monocarboxilici sau de glicoli bifuncționali. Se practică, de asemenea, utilizarea uleiurilor ușor polimerizate în locul uleiurilor crude, atît la alchidicele izoftalice și tereftalice, cît și la cele obișnuite.

Alchidicele izoftalice și tereftalice dau pelicule cu un luciu și cu rezistențe chimice, mecanice și la îmbătrînire superioare celor ortoftalice.

Metoda cu ulei în fază unică este astăzi puțin utilizată. În cursul sintezei se formează la început semiesterii acidului ortoftalic care se resterifică cu uleiurile vegetale prin alcooliză sau acidoliză, în același timp avînd loc și poliesterificarea. Deși această metodă de sinteză este mai simplă, produsele obținute sînt mai puțin unitare și mai puțin reproductibile ca compoziție de la șarjă la șarjă.

K r a f t a propus așa-zisa „high-polymer technique" în care o parte din acizii grași sînt reținuți în prima fază a sintezei pînă cînd se atinge un indice de aciditate scăzut, apoi adăugată și reacționată pînă la un indice de aciditate scăzut. Produsul care se obține conține o mai mare proporție de molecule cu masă moleculară ridicată, dă pelicule care se usucă mai repede și au duritate și rezistențe superioare [63, 67, 68]. O proporție prea mare de molecule mari poate conduce însă la o stabilitate scăzută a vopselelor.

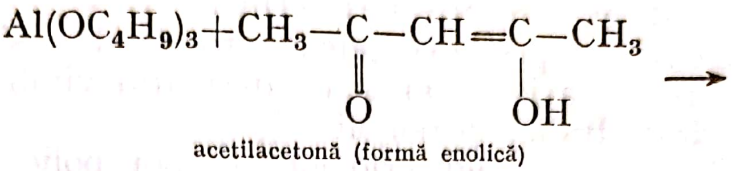
La noi în țară se fabrică cu denumirea comercială ROMALCHID o serie întreagă de rășini alchidice grase, medii și slabe, modificate cu ulei de in, de soia, de ricin, de ricin deshidratat, de tall, de pește, de cocos, de tung și amestecuri ale acestora, pe bază de acizi orto, izo și tereftalici cu adaosuri și de alți acizi bibazici, modificate uneori cu acizi rezinici sau rășini fenolice. Ele se folosesc în lacuri și vopsele cu uscare la aer, la cuptor, la aer și cuptor, ca plastifianți sau rășini de adaos, la producerea cernelurilor poligrafice tipo și offset (anexa 1).

Modificări ale rășinilor alchidice. Rășinile alchidice pot fi ușor modificate prin substituire chimică. Cele mai utilizate substituiri sînt următoarele:

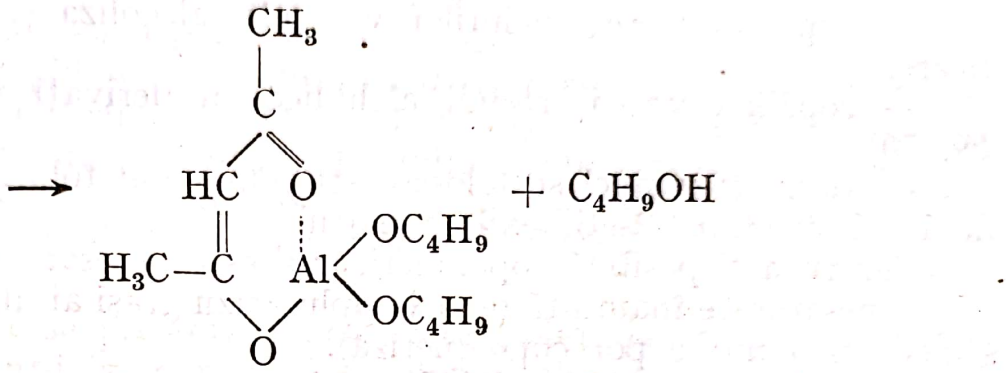
a) Înlocuirea unei părți din acizii grași cu acizi rezinici sau cu acizi aromatici monocarboxilici ca de exemplu acidul benzoic, *p*-terțbutilbenzoic, salicilic, lactic, metil- și dimetilbenzoic, care acționează ca limitatori de catenă. Această înlocuire conduce la o limitare a masei moleculare a rășinii și îmbunătățește duritatea, luciul, uscarea și rezistența la intemperii.

Scanned with OKEN Scanner

b) Tratarea cu alcoolați de aluminiu. Deoarece alcoolații sînt ușor hidrolizabili ei sînt stabilizați sub formă de complecși chelatici cu produse care conțin grupe slabe acide sau care se pot enoliza.



acetilacetonă (formă enolică)



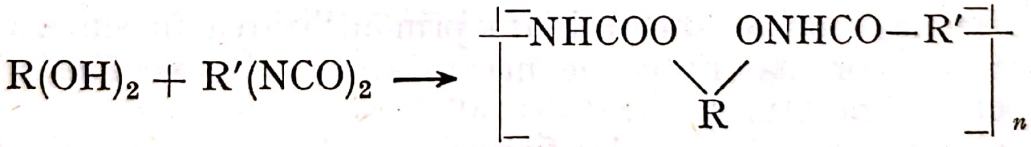
Alcoolații stabilizați pot reacționa cu grupele funcționale dînd grupe alcoxi care se leagă de componentul organic prin punți aluminiu-oxigen.

Prin această modificare se îmbunătățește rezistența la apă, chimicale și intemperii a rășinii alchidice sau a altor rășini (epoxi, fenolice, siliconice) [70].

c) Înlocuirea parțială a anhidridei ftalice cu un poliizocianat.

Are loc formarea unui alchid uretanizat care are o foarte bună rezistență la abraziune, usucă foarte bine în adîncime și are rezistență la agenți chimici.

Reacția care are loc este:



Grupele — NCO rămase libere sînt reacționate cu un monoalcool pentru a asigura stabilitatea acestor rășini [70].

d) Tratarea cu rășini poliamidice conduce la obținerea unor rășini alchidice tixotrope folosite mai ales în vopselele pentru construcții.

Sinteza are loc printr-o legare la molecula de rășină alchidică a unor fragmente dintr-o rășină poliamidoaminică [70].

Ele sînt suspensii coloidale.

e) Tratarea cu rășini fenolice solubile în ulei conduce la reacții asemănătoare cu acelea ale acestor rășini cu uleiurile. Se obține o îmbunătățire simțitoare a rezistenței la apă a rășinii alchidice [67, 70].

Scanned with OKEN Scanner

f) Rășinile alchidice se pot modifica cu derivați siliconici ca și rășinile poliesterice saturate [67, 70].

g) Cea mai importantă categorie de modificări chimice se face prin copolimerizare cu stiren sau cu esteri acrilici.

Metodele de obținere principale ale acestor produse sînt:

— copolimerizarea acizilor grași cu derivatul vinilic apoi poliesterificarea cu anhidridă ftalică și polioli;

— copolimerizarea monogliceridelor și apoi poliesterificarea;

— copolimerizarea uleiurilor vegetale, alcooliza și apoi poliesterificarea;

— copolimerizarea rășinii alchidice cu derivați vinilici [67, 68, 69, 70].

Ca derivați vinilici se folosesc stirenul, vinil toluenul, metacrilații de butil, izobutil, 2-etilhexil, acrilații.

Pentru a fi posibilă copolimerizarea este necesar ca acizii grași să aibă o nesaturare înaintată (de exemplu acizii grași ai uleiurilor vegetale semisicative nu se pot copolimeriza).

Prin vinilare rășinile alchidice își micșorează considerabil, durata de uscare, dau pelicule mai rezistente la apă, alcalii, intemperii, care se îngălbenesc mai greu, care reține luciul timp mai îndelungat.

Ele sînt însă mai dificil de utilizat ca vopsele din cauza unei mai proaste uscări în adîncime. De aceea, se aplică de obicei prin procedeul ud pe ud.

7.3.4. RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE

Compoziție. Rășinile poliesterice care conțin nesaturare în molecule pot să reticuleze cu monomeri nesaturați polimerizabili printr-o reacție de complimerizare.

Această nesaturare este obținută prin utilizarea în sinteza rășinii poliesterice a unor materii prime nesaturate ca de exemplu:

— poliacizi nesaturați ca:

— anhidrida maleică, acidul fumaric, acidul itaconic, acidul citraconic, acizii dimeri din acizi grași nesaturați, acizi rezinici dimerizați, acidul sau anhidrida endometilentetrahidroftalic (produsul de reacție Diels-Alder al anhidridei maleice cu ciclopentadiena) care este utilizat mai ales pentru a obține proprietăți mai bune de uscare, acidul hexaclorendometilentetrahidroftalic (acidul HET) utilizat mai ales în poliesteri ignifugi, deoarece conține peste 50% clor stabil în moleculă și, de asemenea, în unii poliesteri rezistenți în anumite medii chimice;

— polioli nesaturați ca: derivații alcolului alilic (de ex. trimetilolpropan dialileterul) utilizat mai ales în poliesterii a căror copolimerizare nu este inhibată de oxigenul din aer, glicoli nesaturați ca 2-buten 1,4-dio-

Scanned with OKEN Scanner

lul; 3,6-dimetil 4-octin 3,6-diolul; 2,5-dimetil 3-hexin 2,5-diolul [70, 72, 129, 130].

Monomerii cu care se copolimerizează aceste rășini poliesterice nesaturate sînt în primul rînd stirenul, dialilftalatul

$$C_6H_4(COO-CH_2-CH=CH_2)_2$$

care copolimerizează mai lent decît stirenul și dă produse mai elastice, de asemenea, este mai puțin volatil decît stirenul, ceea ce este avantajos în realizarea practică a copolimerizării, și metacrilatul de metil care dă soluții de rășină poliesterică cu viscozitate mai scăzută, copolimerizează mai rapid și dă produse cu o transparență mai mare (cu un indice de refracție mai apropiat de al sticlei). Se mai utilizează uneori și divinilbenzenul, alfametilstirenul, viniltoluenul, trialilcianuratul care conține trei grupe copolimerizabile și dă mase reticulate mai dens (129, 130, 135], acetatul de vinil, acrilonitrilul, trialilfosfatul, acrilatul de metil [70, 72].

Aceste rășini se prezintă fie ca atare (solide la temperatura obișnuită) fie ca soluții în monomeri copolimerizabili și se folosesc pentru producerea unor lacuri și vopsele aplicabile direct în straturi groase sau pentru confecționarea de piese prin armare mai ales cu fibre de sticlă, turnare sau laminare. Aceste materiale — atît lacurile cît și piesele — se pot realiza în grosimi deosebit de mari deoarece formarea peliculei sau piesei are loc prin copolimerizare în prezența unui catalizator și a unui acelerator sau a temperaturii fără a fi necesară prezența aerului sau oxigenului (care din contră trebuie evitat deoarece este un inhibitor al reacției) și mai ales deoarece nu conțin de loc solvenți care trebuie să se volatilizeze în timpul copolimerizării. Solventul folosit pentru dizolvarea rășinii este și monomerul copolimerizabil, care este complet înglobat în peliculă sau piesă.

Astfel de produse fac parte deci din categoria lacurilor fără solvenți.

Structura rășinilor poliesterice nesaturate cuprinde în general trei tipuri de elemente de bază: acizi saturați, acizi nesaturați și polioli. Acizii nesaturați furnizează locurile în care va avea loc copolimerizarea cu monomerul, acizii saturați determină spațiul liber între locurile în care are loc copolimerizarea iar poliolii dau posibilitatea acizilor de a forma polimerul de bază.

Prin măsurări crioscopice de masă moleculară și prin analize ale grupărilor terminale s-a stabilit că în condiții normale de lucru se formează un polimer (poliester nesaturat) liniar și că ciclizările nu reprezintă mai mult de 1% din macromoleculă [129] și fig. 7.22. De asemenea, poliesterii care conțin un număr mai ridicat de grupări laterale au o structură mai puțin compactă decît a celor liniari nesubstituiți care tind să formeze noduri.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietățile rășinii poliesterice și mai ales ale materialului reticulat prin copolimerizare nu depind numai de natura componenților lanțului poliesteric ci și de modul lor de distribuire de-a lungul lanțurilor.

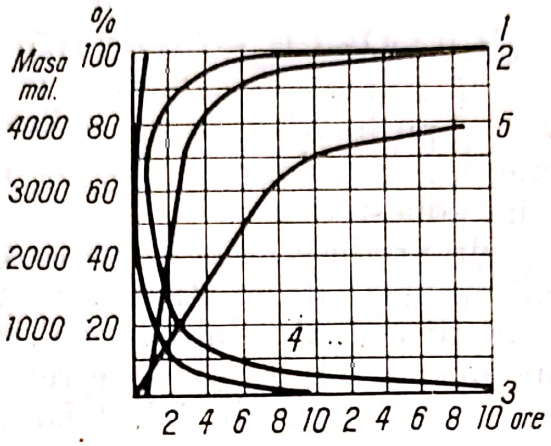


Fig. 7.22. Cinetica poliesterificării:

1 — cantitatea de poliester format; *2* — cantitatea de poliester macromolecular; *3* — idem, cu masă moleculară scăzută; *4* — aciditate liberă %; *5* — variația masei moleculare.
Obs. Primele 10 ore lucrate în atmosferă de azot, următoarele 10 ore în vacuum.

Nesaturarea este, de obicei, provenită din fumarați sau maleați. În general ambii izomeri sînt prezenți în lanțul poliesteric deși din considerente economice se folosește numai anhidrida maleică. La temperatura reacției de policondensare grupele maleice se izomerizează în mare proporție în grupe fumarice. Rășinile obținute conțin 10—30% nesaturare maleică și 70—90% nesaturare fumarică. Aceste două tipuri de nesaturări dau efecte diferite asupra proprietăților rășinilor poliesterice. Poli (propilenglicolfumaratul) dă durități și temperaturi de deformare mai ridicate, dar elasticități și rezistențe la șoc mai scăzute, din cauza reactivității sale mai mari ca esterul maleic. De asemenea, viscozitatea și masa moleculară a poliesterilor este diferită (tabelul 7.6).

Tabelul 7.6. **Efectul izomerizării acidului maleic asupra masei moleculare a poliesterului (A = poliester maleic B = polister fumaric)**

Viscozitatea COP · 10^2 în cloroform		Masă moleculară		Observații
A	B	A	B	
2,62	3,59	7 300	8 500	
3,58	4,86	11 700	11 800	
4,42	5,88	15 900	17 500	(osmometric)
5,13	8,08	20 700	22 000	
7,64	10,26	36 400	39 800	

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, maleații, probabil și din cauza împiedicărilor sterice [129, 137, 138, 139], sînt mai puțin reactivi decît fumarații (v. tabelul 7.7). Reactivitatea relativă cu monomerii este și ea diferită (tabelul 7.8).

Tabelul 7.7. **Efectul nesaturării asupra gelifierii (cu aparatul SPI)**

Maleat %	Fumarat %	SPI Timp de gelifiere min	Timp total, min	Pic exoterm, °C
0	100	3,6	5,6	210
10	90	4,4	6,3	208
40	60	4,0	6,7	187
60	40	4,4	7,7	168
90	10	5,3	14,8	125
100	0	6,1	18,6	108

Tabelul 7.8. **Reactivitatea diferitelor nesaturări**

M_1	M_2	r_1	r_2
Stiren	Dietil fumarat	0,30	0,07
Stiren	Dietil maleat	6,52	0,005
Stiren	Dimetil fumarat	0,21	0,02
Stiren	Dimetil maleat	8,5	0,03
Stiren	Monoetil fumarat	0,13	0,0
Stiren	Monoetil maleat	0,19	0,02

Dacă se determină efectul acestor două tipuri de nesaturări asupra produsului reticulat, trebuie ținut seama de condițiile de reticulare. Dacă copolimerizarea are loc în condiții mai blînde, maleații nu sînt complet reticulați, proprietățile lor sînt mai slabe și necesită o postreticulare.

De aceea, se pot prepara rășini cu compoziții optime în funcție de destinația acestora.

În condiții normale de conducere a sintezei rășinilor poliesterice nesaturate (nivel și gradient de temperatură) anhidrida maleică este în marea ei majoritate izomerizată în acid fumaric. Deoarece maleații copolimerizează mai greu cu stirenul în copolimer, structurile reticulate vor conține lanțuri formate din mai multe molecule de stiren homopolimerizate între lanțurile de rășină poliesterică.

În aceste condiții stirenul va fi consumat înainte ca grupele maleice să fi reacționat și de aceea rețeaua va conține mai multe grupe maleice nesaturate nereacționate decît în cazul esterilor fumarici. Comparînd caracteristicile unor rășini întărite se poate constata la rășinile tip maleat

Scanned with OKEN Scanner

o flexibilitate mai mare, un modul de elasticitate mai mic, duritate mai mică, temperatură de deformare sub tensiune mai scăzută, alungire mai ridicată și o absorbție de apă mai mare (tabelul 7.9).

Tabelul 7.9. **Proprietățile fizice ale plăcilor turnate din poliesteri maleici și fumarici**

Proprietate	Poliester	
	Maleic	Fumaric
Duritate Barcol	45—50	58—62
Modul de rezistența la încovoiere	0,39	0,60
Alungire, %	2,3	1,4
Absorbție de apă, %	0,18	0,16
Temperatură de deformare, °C	41	70
Rezistența la compresiune	20 000	25 000

Repartizarea acestor nesaturări de-a lungul lanțului se face la întîmplare (statistic), astfel încît nu sînt deosebiri marcante din acest punct de vedere între fracțiunile cu diferite mase moleculare.

Din fig. 7.23 rezultă că temperatura de topire a rășinilor poliesterice depinde de natura diacizilor folosiți și anume:

— trecerea de la acid cu număr par de atomi de carbon la următorul cu număr impar o descrește;

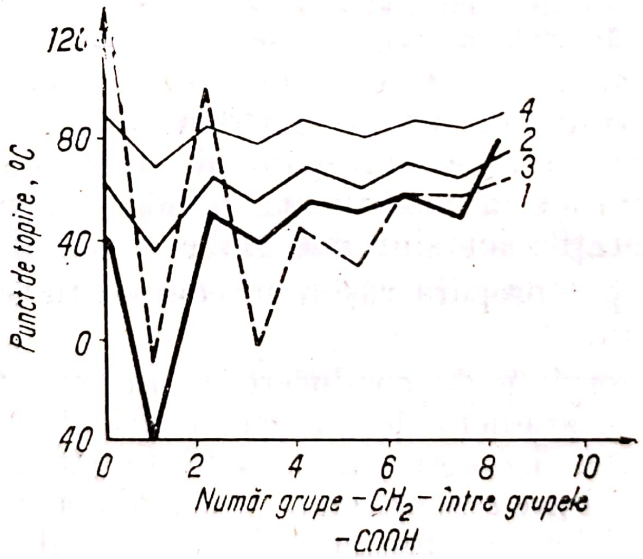


Fig. 7.23. Relația dintre punctul de topire al rășinii și numărul de grupe $-CH_2-$ din diacid:

1 — poliester din etilenglicol; *2* — poliester din 1,6 hexandiol; *3* — poliester din 1,10 decandiol; *4* — poliester din 1,20 eicosandiol

Scanned with OKEN Scanner

— diferențele acestea scad la număr ridicat de atomi de carbon;
— cu cît molecula de glicol este mai lungă această diferență scade.

De asemenea, acizii aromatici cu grupele carboxilice în poziție para dau puncte de topire mai ridicate decît în cei cu grupele în poziția meta și orto (fig. 7.24).

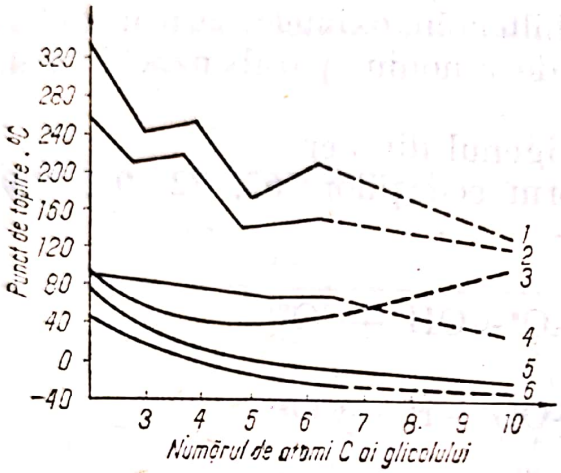


Fig. 7.24. Variația punctului de topire al poliesterilor în funcție de tipul acidului aromatic și lungimea glicolului:

1 — dlieni *p,p*-dicarboxilic; *2* — acid tereftalic; *3* — difenil *m*-dicarboxilic; *4* — acid izoftalic; *5* — difenil 0,0-dicarboxilic; *6* — acid ortoftalic.

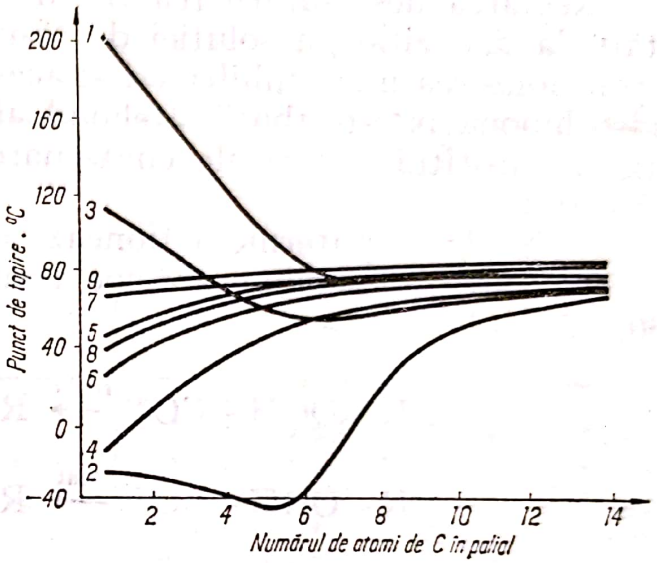


Fig. 7.25. Variația punctului de topire cu lungimea glicolului:

1 — acid oxalic; *2* — acid malonic; *3* — acid succinic; *4* — acid glutaric; *5* — acid adipic; *5* — acid pimelic; *7* — acid suberic; *8* — acid acelaic; *9* — acid sebacic.

Punctele de topire se apropie sensibil cu cît lungimea lanțului glicolului este mai mare (fig. 7.25) indiferent de tipul de diacid folosit mai ales la acizii alifatici.

Copolimerizarea rășinilor poliesterice nesaturate. Copolimerizarea rășinilor poliesterice nesaturate cu monomerii vinilici este o copolimerizare prin radicali. Ca inițiatori ai acestei copolimerizări sînt utilizați peroxizii organici iar ca activatori ai inițiatorilor săruri organice le unor metale grele.

Peroxizii organici cei mai utilizați sînt: peroxidul de benzoil, peroxidul de metiletilcetonă, peroxidul de ciclohexanonă, hidroperoxidul de cumen. Mai sînt citați și alți peroxizi ca bisftalil peroxid, bis (*p*-clorbenzoil) peroxid, terțbutilperbenzoat, terțbutilhidroperoxid, peroxid dilauroil etc.

Ca activatori se folosesc octoații (2-etilhexanoații), naftenații, decanoații unor metale cu două trepte de valență ca de ex. Co, V, Fe, Mn și de asemenea, amine terțiare (dimetilanilina și dimetilaniline substi-

Scanned with OKEN Scanner

tuite în para cu grupe metil, fenil, hidroxil, metoxil sau amină). Se mai folosesc ca activatori uneori și mercaptani, dietilanilina, dimetil *p*-toluidina.

Unii activatori sînt incluși în structura rășinii poliesterice (rășini preactivate prin constituție) ca de exemplu oxietil și dioxietilanilina [70].

Reglarea desfășurării reacției de copolimerizare și mărirea stabilității la depozitare a soluției de rășină poliesterică nesaturată se face și prin folosirea unor inhibatori ai acestei reacții ca hidrochinona, toluhidrochinona, paraterțbutil cateholul, alchilfenolii, oximele, sărurile hidrazinelor substituite, sărurile cuaternare de amoniu, parabenzochinonele substituite.

Ca inhibitor puternic acționează oxigenul din aer.

Formarea radicalilor are loc conform ecuațiilor [67, 72, 98, 129, 130, 135, 138]:

$$R{-}OOH + CO^{2+} \xrightarrow{\text{rapid}} R{-}O^{\bullet} + OH^{-} + CO^{3+}$$

$$R{-}OOH + CO^{3+} \xrightarrow{\text{lent}} R{-}OO^{\bullet} + H^{+} + CO^{2+}$$

și

$$R{-}OOH + R_2N \longrightarrow R_3N^{+} + OH^{-} + R{-}O^{\bullet}$$

Pentru a grăbi reducerea sărurilor de CO trivalent ln săruri de CO bivalent care generează rapid noi radicali pot fi folosite amine secundare, ca dimetilanilina.

Copolimerizarea rășinilor poliesterice cu stirenul este o copolimerizare la care participă trei tipuri de radicali pe care îi putem nota cu s = stiren, m = maleat și f = fumarat.

În acest caz vor exista 9 constante de viteză de reacție: k_{ss}; k_{sm}; k_{sf}; k_{ms}; k_{mm}; k_{mf}; k_{fs}: k_{fm} și k_{ff}. Este însă evident din practica lucrurilor că constantele k_{mm}; k_{mf}; k_{fm} și k_{ff} sînt foarte apropiate de zero și reacțiile respective pot fi neglijate deoarece nici monomerul maleic nici cel fumaric nu se homopolimerizează și nici ei nu copolimerizează între ei.

În acest caz, ecuațiile care leagă compoziția copolimerului de aceea a reactanților sînt:

$$s/f = 1 + \frac{r_{sf}S}{F} + \frac{r_{sf}M}{r_{sm}F}$$

$$s/m = 1 + \frac{r_{sm}S}{M} + \frac{r_{sm}F}{r_{sf}M}$$

$$f/m = \frac{r_{sm}F}{r_{sf}M}$$

Scanned with OKEN Scanner

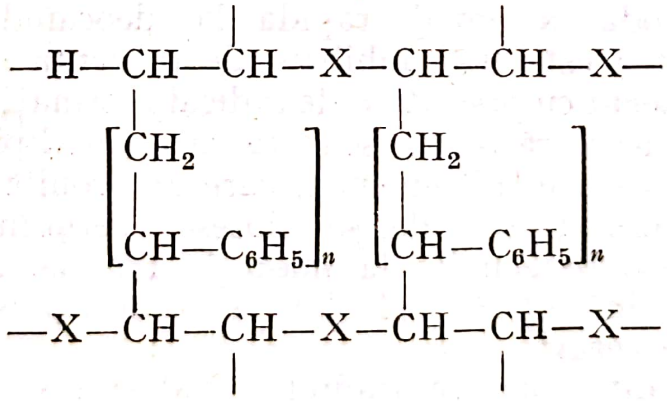
Rezultă deci că numai rapoartele constantelor de reacție r_{sf} și r_{sm} trebuie determinate pentru a stabili compoziția copolimerului.

Astfel în sistemul stiren dietilfumarat $r_s = 0{,}3$ și $r_f = 0{,}07$. B o e i n g [129] a determinat variația compoziției produselor reticulate în funcție de amestecul de pornire (tabelul 7.10) și a stabilit că datele corespund în foarte mare măsură cu ecuația de mai sus.

Tabelul 7.10. **Compoziția produsului reticulat în funcție de compoziția amestecului inițial**

Stiren (raport molecular)		Raport molecular stiren/fumarat		Trecut în produsul reticular % mol		Produs reticulat, % mol
în amestec	în prod. reticulat	în amestec	în prod. reticulat	stiren	fumarat	
F_s0	F_sp	V_s0	V_s	A_s	A_p	A
0,289	0,478	0,407	0,914	85,80	38,13	51,86
0,478	0,534	0,916	1,145	93,36	74,54	83,45
0,611	0,613	1,570	1,581	95,40	94,61	95,01
0,786	0,775	3,663	3,438	91,81	97,77	93,04
0,917	0,910	10,990	10,060	90,84	90,22	91,52
0,936	0,931	14,653	13,519	91,65	99,33	92,12

H a m a n n și colaboratorii [67] au stabilit cercetînd produsele de hidrolizare ale poliesterilor nesaturați reticulați că în produsele uzuale nu are loc homopolimerizarea stirenului sau a fumaratului ci numai o copolimerizare a acestora. Tot el a determinat și că în lanțul de stiren care leagă două lanțuri poliesterice deci



valoarea lui n variază între 1,5 și 2,5 unități de stiren cînd se pornește de la un raport molecular de 2:1 (stiren: duble legături din poliester) obținîndu-se legături cu lungime variabilă în același copolimer. În final, rămîn totuși 3—7% grupe nesaturate necopolimerizate, ceea ce conferă produselor reticulate o oarecare flexibilitate.

Scanned with OKEN Scanner

Din studiile întreprinse a rezultat că dacă copolimerizarea se face la temperatura camerei reticularea este mai puțin completă decît dacă ea este realizată la cald sau se aplică ulterior un trament de încălzire (post-cure). În primul caz, abia 66% din legăturile duble poliesterice și 90% din stiren sînt cooplimerizate. Un rezultat mai bun se obține cînd copolimerizarea are loc în straturi groase (peste 0,5 mm) cînd căldura de reacție degajată nu se poate elimina și dă același efect ca un tratament ulterior. Acesta este cazul utilizării acestor materiale ca mase de turnare. Sub acțiunea temperaturii, segmentele rezultate se topesc, își cresc mobilitatea și atunci contactul radicalilor rășinii poliesterice cu radicalii de stiren este facilitat și copolimerizarea continuă pînă la consumarea completă a stirenului.

S-a constatat, de asemenea, că reacția de copolimerizare continuă lent sub acțiunea peroxidului rămas în materialul reticulat mult timp (chiar peste o lună).

Copolimerizarea rășinilor poliesterice nesaturate poate avea loc și sub acțiunea razelor ultraviolete în prezența unor sensibilizatori ca disulfuri organice, eteri ai benzoinei $C_6H_5—\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}—CO—C_6H_5$ derivați ai acestora, eteri ai α-oxicetonei $R—\underset{\displaystyle O—R''}{\underset{|}{CH}}—CO—R'$ Ca sursă de energie se pot folosi razele emise de lămpi cu mercur de presiune scăzută sau ridicată, care emit raze cu peste 300 nm lungime de undă. Are loc deci o fotopolimerizare, chiar în absența peroxizilor și acceleratorilor acestora, cu viteze mult mai ridicate. Aceeași copolimerizare are loc prin iradierea cu electroni, metodă extrem de rapidă dar deocamdată neeconomică.

Copolimerizarea este însă înhibată de prezența oxigenului atmosferic. Acesta este legat cu precădere de radicalii formați și conduce la produse cu masă moleculară foarte scăzută care sînt lipicoase.

Pentru evitarea acestui fenomen, care ar prohibi utilizarea copolimerizării la formarea de pelicule, se folosesc o serie întreagă de metode care opresc accesul oxigenului la masa în reacție. Astfel se folosesc adaosuri de parafină (0,1% calculat la total comonomeri), stearină (1—2%) sau alte ceruri.

Aceste substanțe, care în stadiul inițial sînt solubile în masa de comonomeri, nu sînt solubile în copolimerul ce se formează și migrează la suprafața masei în reacție, formînd un strat izolator care înterzice accesul oxigenului și deci înlătură acțiunea lui înhibitoare precum și pierderea de stiren prin evaporare (acestea se reduc de la circa 60% la maximum 5%).

Scanned with OKEN Scanner

Prin această metodă se pot obține pelicule de pînă la 300 μ.

Copolimerizarea poate fi grăbită și în special definitivată mai rapid prin utilizarea unor temperaturi de 50—60°C.

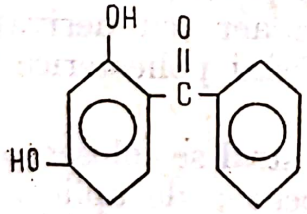
O altă metodă de obținere a unor suprafețe dure fără adaos de parafină este aceea a utilizării unor rășini cu punct de înmuiere ridicat (90°C sau mai mult față de 40—60°C).

Această proprietate se obține prin utilizarea acidului izoftalic [70] sau tereftalic în loc de ortoftalic mai ales în combinații cu dioli ciclici (de ex. bisfenol hidrogenat, bisfenol propoxilat sau etoxilat). Se mai folosesc, de asemenea, anhidrida tetrahidroftalică, anhidrida HET, mono și dialileterii glicerinei, trimetiloletanului sau propanului alil eterii pentaeritritei, acizi dimeri etc.

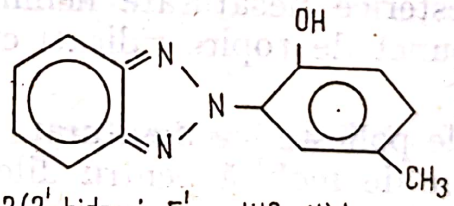
Rășinile care conțin alileteri sau alte combinații nesaturate formează cu oxigenul din aer hidroperoxizi și dau pelicule prin același fenomen de oxidopolimerizare catalizată de sărurile organice de cobalt, ca uleiurile vegetale sicative. În acest caz are loc concomitent cu o copolimerizare în interiorul peliculei (unde octoatul de cobalt acționează ca activator) o oxido-polimerizare în stratul exterior (unde octoatul de cobalt acționează ca un catalizator).

Acțiunea inhibitoare a oxigenului mai poate fi evitată prin acoperirea stratului lichid cu o folie impermeabilă (de ex. de celofan), prin uscarea directă la circa 100°C).

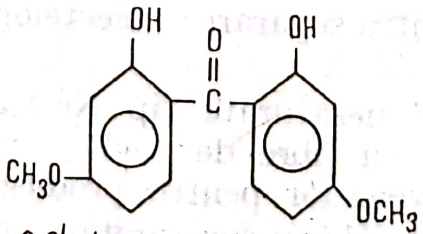
Pentru creșterea rezistenței la lumină a produselor reticulare, în rășinile poliesterice se introduc substanțe absorbante de raze ultraviolete ca de ex.



2,4-dihidroxi-benzofenonă



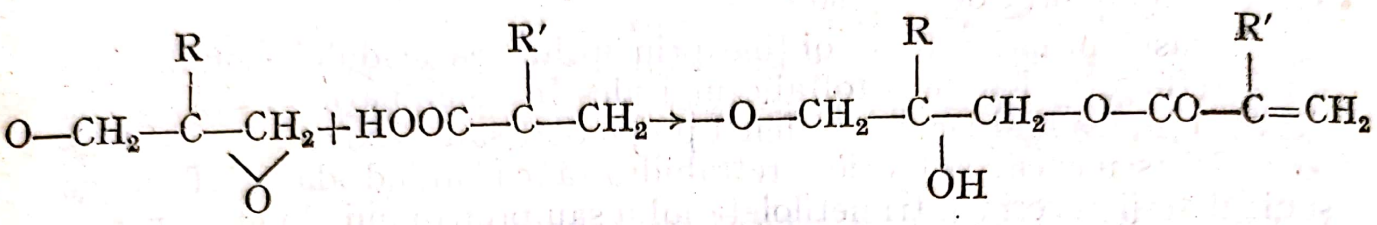
2(2'-hidroxi 5'-metilfenil) benzotriazol



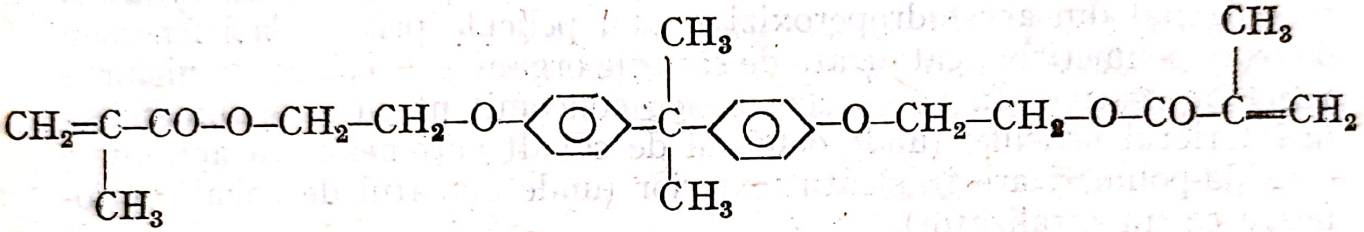
2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxi-benzofenonă

Pentru îmbunătățirea rezistenței copolimerului la substanțe chimice s-au folosit reactanți care au introdus structuri asemănătoare cu acele ale rășinilor epoxidice în lanțul sau rețeaua rășinii poliesterice nesaturate.

Astfel se folosesc aducți ai rășinilor epoxi cu acid metacrilic



sau alți monomeri cu structură asemănătoare (de ex. DIACRYL 101):



La noi în țară se produc în mod curent rășini poliesterice pentru lacuri (POLESTRAL) și pentru armare cu fibre de sticlă (NESTRAPOL) cu diferite grade de flexibilitate sau reactivitate (anexa 2 și 3).

Cea mai mare parte sînt rășini cu structură obișnuită (anhidridă ftalică, acizi saturați, anhidridă maleică sau acid fumaric, polioli saturați). Se produc, de asemenea, poliesteri nesaturați conținînd acid izoftalic, acid tereftalic, acid HET, polioli bisfenolici) și sînt în curs de pilotare rășini poliesterice nesaturate neînhibate de aer (cu derivați alilici și rășini cu punct de topire ridicat) cum și rășini poliesterice fotocopolimerizabile.

Rășinile poliesterice nesaturate tip Polestral se folosesc la producerea lacurilor de mobilă pentru diferite procedee de aplicare (stropire, cu grund activ, turnare simultană (1:4 sau 1:1), cu uscare la cald; cu întărire accelerată, fotopolimerizabile, cu luciu direct care dau direct pelicule mate etc.). Se mai produc mase de șpaclu pentru plăci aglomerate din lemn, chituri pentru separarea obiectelor metalice, lacuri electroizolante.

Rășinile poliesterice nesaturate tip Nestrapol se folosesc pentru producerea prin armare cu fibre de sticlă a ambarcațiunilor sportive sau de agrement, rezervoarelor pentru produse petroliere și chimice, conductelor de transport, obiectelor sanitare, plăcilor ondulate pentru acoperișuri ușoare etc.

Scanned with OKEN Scanner

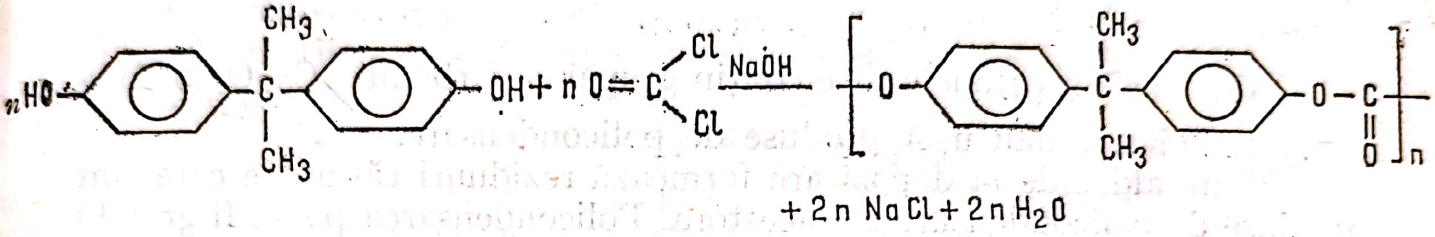
Scanned with OKEN Scanner

7.4.4. POLICARBONAȚI

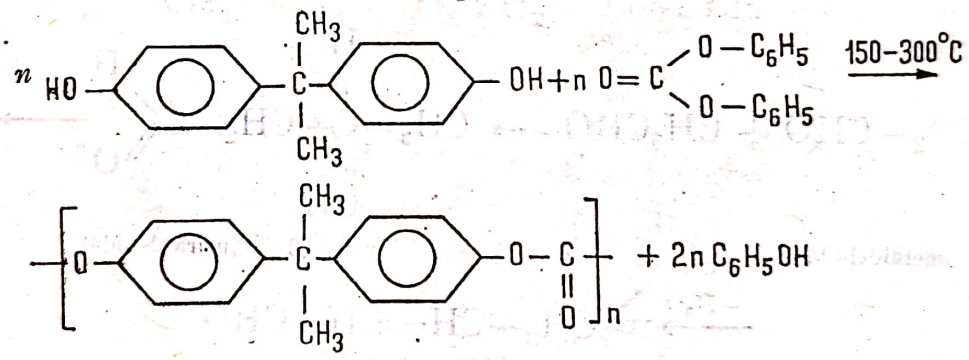
Poliesterii alifatici ai acidului carbonic sînt cunoscuți de mult [67] dar nu au utilizări la producerea lacurilor.

Poliesterii aromatici sînt folosiți ca mase plastice sub denumirea de policarbonați. Produse cu masă moleculară scăzută pot fi folosiți și la producerea unor lacuri care dau prin evaporare pelicule ce își păstrează mult timp elasticitatea sînt rezistente la lumină și apă. Peliculele rămîn termoplastice [67].

Policarbonații se obțin prin reacția dintre un bisfenol și fosgen:



sau prin reesterificarea bisfenolilor cu carbonați organici.



7.4.5. POLIESTERI DIN ADUCȚI DIELS-ALDER

Colofoniul dă aducți cu anhidrida maleică sau acidul fumaric printr-o reacție Diels-Alder. Prin aceeași reacție se obțin aducți ai colofoniului cu acid acrilic, esteri acrilici, acrilonitril, stiren, butadienă, izopren, ciclopentadienă, cumaronă și inden în special în prezența fluorurii de bor și a unor acetați metalici. Aceeași reacție are loc și cu terpenele din uleiul de terebentină (de ex. α-terpinen, dipentenul).

Toate aceste produse ca și colofoniul ca atare se esterifică parțial cu polioli ca glicerina, pentaeritrita, trimetilolpropanul, butantriolul, tetrametilolciclohexanolul, etilen și dietilenglicolul. Esterificarea se rea-

lizează ușor la cald fără catalizatori sau în prezența unor catalizatori ca acidul fosforic, oxidul de magneziu.

Rășinile sintetice denumite de obicei maleinați sau rășini maleice sînt solubile în aproape toți solvenții organici cu excepția alcoolilor (în care se solvă numai maleinații parțial esterificați) și se folosec în lacurile pe bază de ulei și în lacurile nitrocelulozice pentru a le crește luciul, duritatea și capacitatea de umplere. De asemenea, se folosesc foarte mult în cerneluri poligrafice [67, 68].

7.5. RĂȘINI ALDEHIDICE ȘI CETONICE

Aldehidele și cetonele care conțin gruparea carbonil $>C=O$ cu reactivitate ridicată dău ușor produse de policondensare.

Multe aldehide la depozitare formează reziduuri rășinoase care sînt produse de policondensare ale acestora. Policondensarea poate fi grăbită prin catalizarea cu alcalii puternice, baze organice, H_2SO_4, HCl, săruri acide.

Deși consistituția acestor rășini nu este pe deplin cunoscută se presupune că au loc adiții aldolice repetate:

$$CH_3-CHO + CH_3CHO \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle O}{\overset{|}{C}}} \longrightarrow$$

acetaldehidă — aldol (β-oxibutiraldehidă)

$$\xrightarrow{-H_2O} -CH_3-CH=CH-CHO$$

aldehidă crotonică

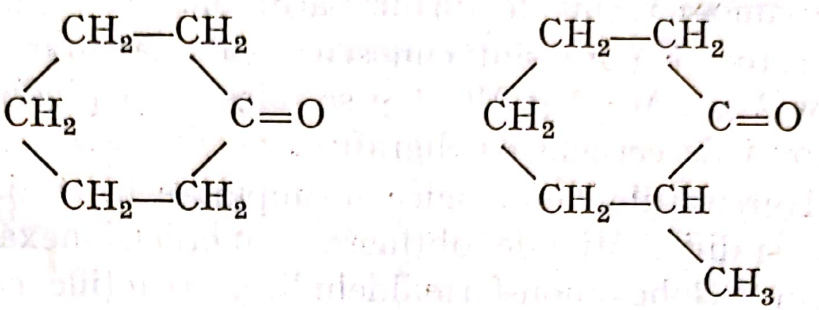
Aldehida crotonică reacționează în continuare cu ea însăși dînd produse cu structura ciclică. Aldehida crotonică reacționează și cu excesul de acetaldehidă și cu aldolul, dînd în continuare produse de adiție aldolică.

Rășinile aldehidice prea puțin utilizate astăzi sînt rășini dure (solide) solubile, în alcooli, esteri și cetone și se pot dilua cu hidrocarburi aromate sau clorurate. Se folosesc fie ca înlocuitor de șelac fie ca adaosuri în lacuri nitrocelulozice. Ele stînt foarte stabile la lumină și își deschid culoarea prin iluminare [67].

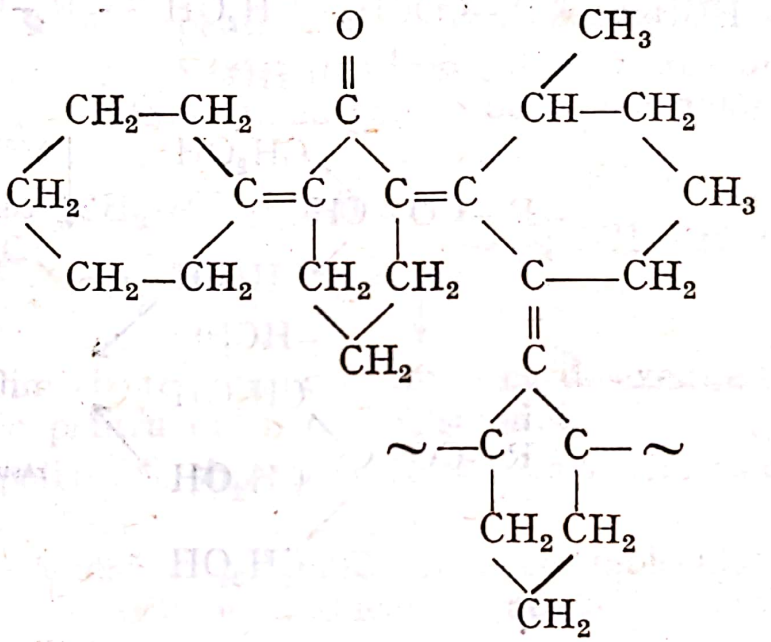
Cetonele avînd formula generală $R_1-CO-CH_2-R_2$ sînt capabile atît de a reacționa prin grupa CO, cît și prin grupa vecină CH_2 pentru a da policondensări cu ele însele, cu alte cetone sau cu aldehide.

Scanned with OKEN Scanner

Rășinile cetonice pure sînt acelea rezultate din amestecurile de ciclohexanonă — metilciclohexanonă



Policondensarea are loc prin reacția grupe carboxilice din cetonă cu grupă metilen vecină grupei carbonilice din altă cetonă dînd produse cu structura:



Această structură are ca intermediar un compus de adiție aldolică. Policondensarea are loc la presiune de pînă la 40 at în prezența unor catalizatori puternic bazici ca de ex. metilatul de potasiu.

Rășinile din ciclohexanonă au puncte de topire de peste 120°C iar acele ce pornesc de la amestecuri de ciclohexanonă — metilciclohexanonă au puncte de topire mai scăzute de pînă la 80°C.

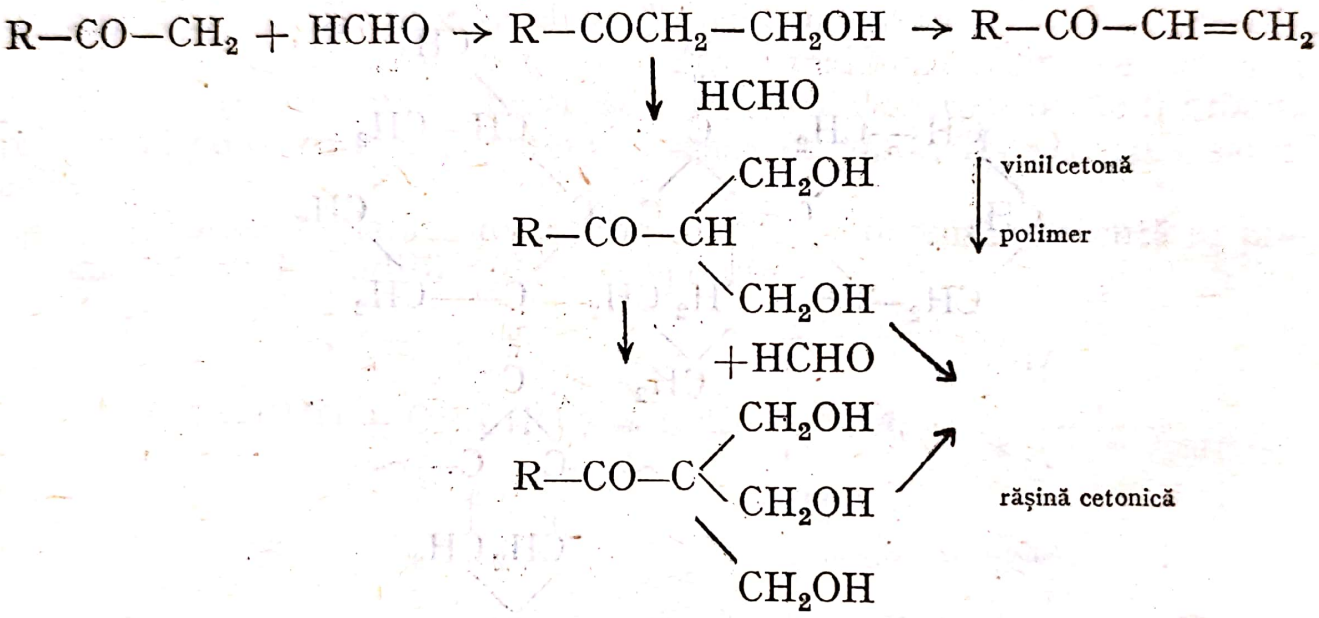
Rășinile cetonice pure sînt deschise la culoare, rezistente la lumină și complet-nesaponificabile. Ele sînt solubile în aproape toți solvenții organici în afară de metanol și etanol. Sînt compatibile cu nitrocelulozele, uleiurile vegetale, rășinile alchidice, rășinile maleice, clorcauciucul și cauciucul ciclizat, cu plastifianți și dau lacurilor respective aderență, luciu și duritate crescută.

Răşinile cetonice pure se fabrică numai din cetone ciclice. Au fost încercate şi policondensări ale cetonelor aromate cu alifatice.

Astfel se cunosc răşini de furfurol-acetonă.

Răşinile cetonice pure sînt cunoscute sub denumiri comerciale ca Kunstharz Aw 2 sau MS 2 şi MC 2 şi se folosesc la producerea vopselelor şi unor tipuri de cerneluri poligrafice.

Dat fiind greutăţile tehnologice întîmpinate la realizarea răşinilor cetonice pure şi dificulăţile de obţinere a metilciclohexanonei au fost fabricate răşini ciclohexanon-formaldehidice. Reacţiile care au loc nu sînt pe deplin lămurite deoarece se crede că pe lîngă policondensare are loc şi o polimerizare:



Mersul reacţiei depinde de raportul molar cetonă/formaldehidă.

Din acetonă şi metiletilcetonă şi formaldehidă se obţine cu un catalizator alcalin răşini cunoscute sub denumirea de şelac sintetic.

Condensarea acetofenonei $C_6H_5—CO—CH_3$ cu formaldehidă în mediu alcalin la un raport molecular 1:0,5 dă o răşină solubilă în uleiuri vegetale. În loc de acetofenonă se pot folosi α-propiofenona, metiletil, butil şi ciclohexilacetofenonă.

Dar răşinile cele mai cunoscute din această grupă sînt acele din cetone cicloalifatice (ciclohexanonă şi/sau metilciclohexanonă) cu formaldehidă.

Ele sînt compatibile cu nitroceluloza. Se folosesc la producerea vopselelor şi unor cerneluri poligrafice [67, 69].

7.6. RĂȘINI POLIAMIDICE

Poliamidele sînt polimeri termoplastici conținînd grupări poliamidice repetate.

Ele se obțin prin policondensarea unor poliamine cu poliacizi sau clorurile acestora ca la prepararea nylonului 6,6:

$$H_2NR_1NH_2 + HOOCR_2COOH \rightarrow {}^{+}[H_3NR_1NH_3]^{+} + {}^{-}[OOCR_2COO]^{-} \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2N-\left[-R_1-NH\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-\right]_n-R_1NH\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$

Se separă apă sau acid clorhidric.

În general lungimea lanțului unității care se repetă trebuie să fie mai mare de 9 atomi pentru a se evita ciclizarea.

Poliamidele se pot fabrica și prin polimerizarea amidelor ciclice ca de exemplu ε — caprolactama pentru obținerea nylonului 6.

$$nH_2C\begin{cases} CH_2-CH_2-NH \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-C=O \end{cases} \longrightarrow -\left[-NH-C(CH)_{25}-CO-\right]_n-$$

sau prin polimerizarea amino acidului ca de exemplu a acidului 11-aminoundecanoic pentru obținerea Rilsanului.

Aceste poliamide sînt specifice fabricației fibrelor sintetice și maselor plastice.

Se fabrică însă și poliamide cu mase moleculare scăzute utilizate ca materii prime pentru producerea vopselelor, cernelurilor poligrafice și adezivilor.

Ele sînt de două tipuri principale: poliamide termoplastice și poliaminoamide termoreactive.

Acestea sînt tot produse de policondensare ale diaminelor dar cu acizi diabazici cu un număr de 36 atomi de carbon (acizi dimeri).

Acizii dimeri sînt produși prin polimerizarea acizilor grași nesaturați iar produsele comerciale conțin și mici cantități de acizi monocarboxilici cu 18 atomi de carbon și proporții diferite de acizi tricarboxilici trimeri cu 54 atomi de carbon.

Avantajele acizilor dimeri sînt date de linearitatea moleculei lor care conferă flexibilitate deosebită rășinilor poliamidice.

Scanned with OKEN Scanner

Tehnica producerii acizilor dimeri provine din metodele cele mai vechi de prelucrare a uleiurilor vegetale — fierberea și polimerizarea — utilizate la producerea firnisurilor pentru vopsele.

Uleiurile vegetale polimerizate folosite și azi la fabricarea vopselelor de ulei și a unor rășini alchidice au însă dezavantajul prezenței glicerinei ca o parte obligatorie din poliolul utilizat și a unei cantități însemnate de acizi grași monomeri.

Primele încercări de obținere a acizilor grași polimeri a fost prin încălzirea esterilor metilici ai acizilor grași.

În timpul încălzirii acizilor grași au loc importante decarboxilări (circa 33 % din aciditatea originală) care însă sînt evitate prin procedeul lui Emery de adăugare a 1—5% apă în timpul polimerizării în gaz inert la 280—290°C. În loc de apă Emery a mai utilizat și caolină activată aplicînd acest procedeu atît acizilor grași vegetali cît și uleiului de tall, acidului oleic și seului.

În procesul de polimerizare un rol important este jucat de reacțiile DIELS-ALDER. Acizii cu 2 și 3 legături duble conjugate reacționează direct iar aceia cu legături duble neconjugate suferă întîi o izomerizare [64, 68].

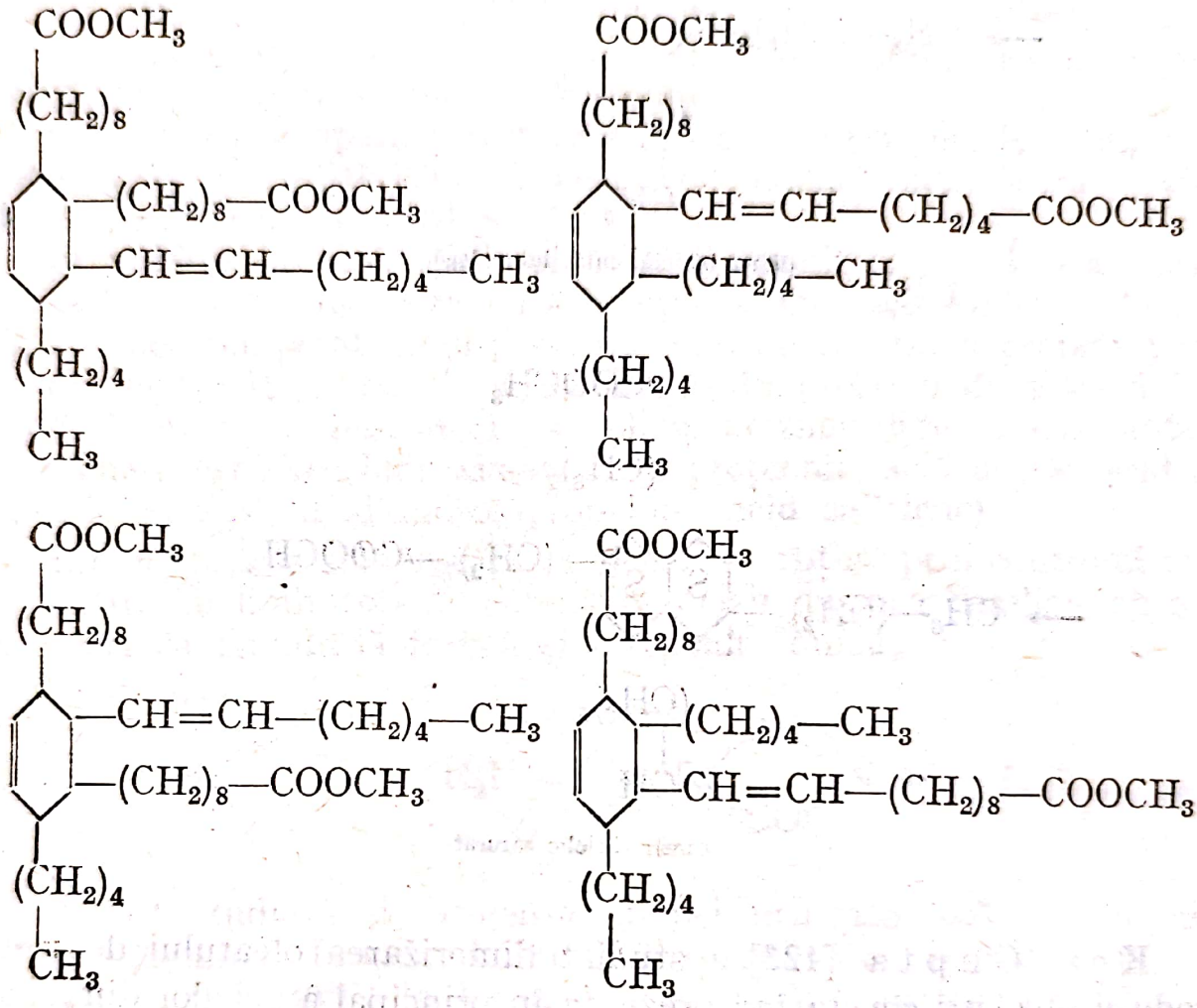
Vitezele de polimerizare ale diferiților acizi grași sînt diferite (Tabelul 7.11) dar se constată că configurațiile trans, trans sînt mai reactive ceiace este o dovadă în plus a dispariției reacției DIELS-ALDER.

Tabelul 7.11. **Viteza relativă de polimerizare a esterilor metilici ai unor acizi grași** [65]

Acid gras	Conjugare	Configurația cis, trans	Viteza relativă
9,12-Linoleat	Nu	cis, trans	0,74
	Nu	cis, cis	1,0
	Nu	trans, trans	1,2
9,12,15-Linoleat	Nu	cis, cis, cis	2,4
9,11 și 10,12-Linoleat	Da	cis, trans	5,8
10,12-Linoleat	Da	trans, trans	26,0
9,11,13,-α-Eleostearat	Da	cis, trans, trans	170,0
9,11,13 β-Eleostearat	Da	trans, trans, trans	340,0

Scanned with OKEN Scanner

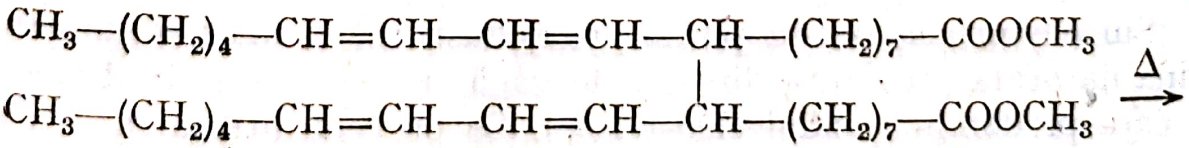
Prin reacțiile DIELS-ALDER apar inele benzenice 1,2,3,4 tetrasubstituite care au fost confirmate în cazul dimerilor linoleaților, linoleaților și eleostearaților prin aromatizare și oxidare și prin spectrofotometrie. Aceste structuri sînt:



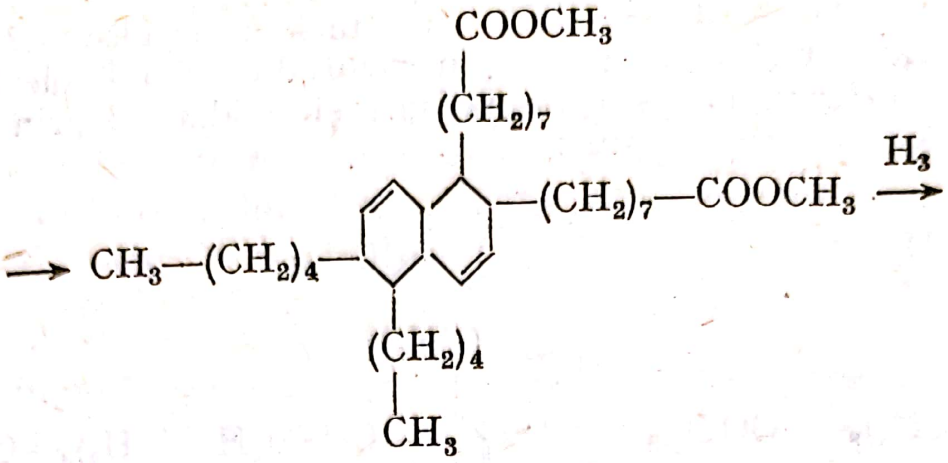
Catalizatorii utilizați pentru polimerizare ca antrachinona, SO_2, cărbunele activ, caolina, nichelul produc izomerizarea prealabilă a acizilor grași, deoarece în monomerul rezidual de la acizii grași neconjugați polimerizați s-au găsit legături conjugate [64].

Studiindu-se structura polimerilor obținuți prin cataliza cu caolină s-au găsit în afată de cicluri simple și bi și tricicluri, atît în polimerul simplu, cît și în acel hidrogenat.

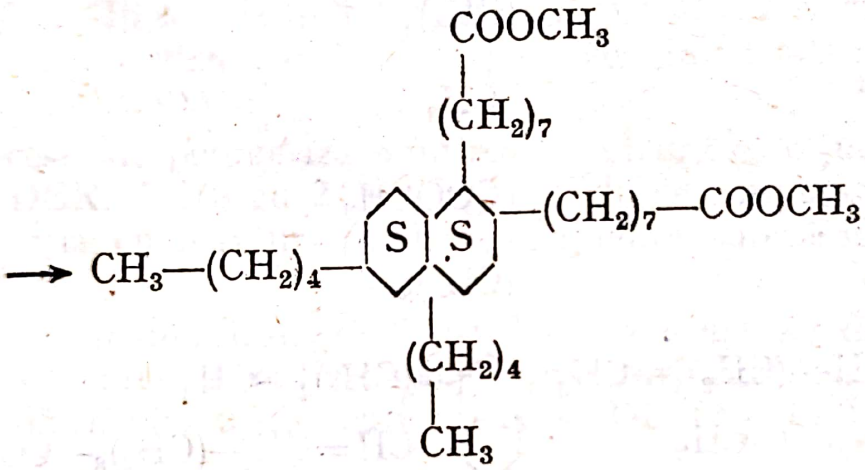
Acest fapt se datorește unui transfer de hidrogen:



dimer liniar cu 4 duble legături



dimer biciclic cu 2 duble legături



dimer diciclic saturat

Ken Gupta [123] a studiat dimerizarea oleatului de metil și produșii obținuți constatînd prezența în principal a acizilor dimeri saturați, mononesaturați și dimeri și în secundar a unor hidrocarburi (în special octadecen), acizi monocarboxilici sub formă de esteri metilici și acizi dicarboxilici cu 18 și 26 atomi de carbon. Pentru a-și explica apariția acestor produse el a presupus un mecanism de reacție bazat pe o rupere inițială prin homoliză a legăturilor C—C vecine cu nesaturarea, transferuri de hidrogen, disproporționări.

Ken Gupta a studiat în același fel și dimerizarea industrială a linoleatului de metil [123].

Sursele principale de producere industrială a acizilor dimeri sînt oleina naturală provenită din seu de vacă și uleiul de ricin deshidratat (în care predomină acidul eleostearic). Se prevede utilizarea și a altor uleiuri vegetale (soia, floarea soarelui etc.).

Scanned with OKEN Scanner

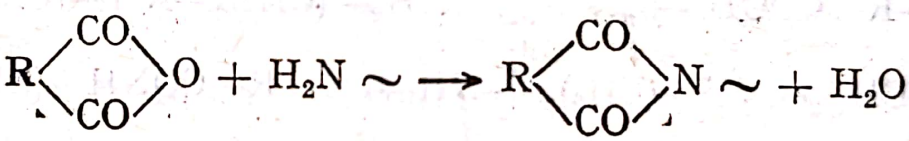
Poliamidele termoplastice sînt produse de condensare ale acizilor graşi dimerizaţi cu etilendiamina, cu mase moleculare de 3 000—5 000.

Prezenţa acizilor trimeri în acizii dimeri provoacă structuri ramificate şi produse mai greu solubile dacă reacţia nu este controlată introducînd un exces de amină, de acid sau un acid monofuncţional pentru a reduce funcţionalitatea totală a sistemului:

Utilizarea principală a acestor răşini este în cernelurile flexografice pentru tipărirea ambalajelor din acetat de celuloză, policlorură de vinil, celofan, polietilenă, polipropilenă.

În vederea îmbunătăţirii solubilităţii răşinii în alcool şi a capacităţii sale antiblocking (rezistenţă la lipirea imprimatelor unul de altul sub acţiunea temperaturii şi presiunii dată de greutatea proprie a unei pile de imprimate) s-au făcut modificări în procesul de sinteză [124] introducîndu-se ca înlocuitori parţiali ai acizilor dimeri, acizi alifatici cu catenă scurtă sau hidroxiacizi, acid propionic, acid acetic, acid lactic, acid glicolic, acid hidroxipropionic, acid saliciclic).

Îmbunătăţirea solubilităţii în alcooli se obţine prin controlul masei moleculare cu limitatori de catenă ca acizii monocarboxilici sau acizii aromatici ca anhidridă ftalică şi tetrahidroftalică:



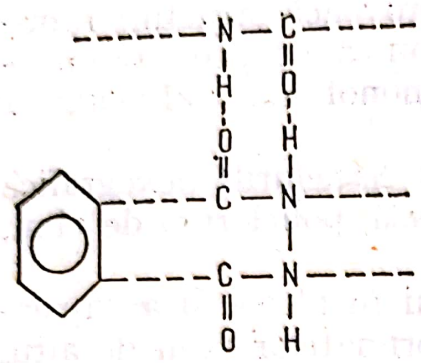
A fost studiată şi influenţa aminei utilizate [65] în comparaţie cu etilendiamina. Propilendiamina dă produse cu punct de înmuiere mai scăzut (53—59°C) în loc de 108—112°C), hexametilendiamina dă puncte de înmuiere de 89—93°C. Dietilentriamina şi trietilentetramina dau produse moi, lipicioase şi cu grupe aminice libere.

Pentru ridicarea punctului de înmuiere al poliamidelor s-au mai utilizat acizi rezinici dimerizaţi [126], acid 2-etilhexanoic, diamine cicloalifatice (de exemplu: 1,4-ciclohexanonbismetilamină).

În afară de utilizarea în cerneluri poligrafice, poliamidele termoplastice se mai utilizează ca adezivi de sigilare la cald (heat-sealing, hot melt) pentru hîrtie, celofan în special pentru ambalarea alimentelor (cartofi prăjiţi, caramele).

O utilizare importantă a poliamidelor termoplastice este modificarea răşinilor alchidice pentru a le conferi tixotropie. Vopselele tixotrope prezintă avantajul aplicabilităţii uşoare pe suprafeţe verticale, pe plafoane în straturi de la subţiri la groase.

Modificarea rășinilor alchidice cu poliaminele se face prin reacție la rece sau la cald. Reacția are loc prin grupele hidroxilice, carboxilice și aminice libere din ambele rășini.



Obținerea structurii tixotrope se explică prin formarea legăturilor de hidrogen între grupele amidice ale poliamidei și rășina alchidică care se distrug în momentul agitării puternice și se refac imediat în stare de repaos.

Obținerea rășinilor alchidice tixotrope este delicată deoarece poliamidele termoplastice nu sînt de obicei miscibile cu rășinile sintetice pentru vopsele. Este importantă selecția poliamidei și răcirea bruscă a soluției obținute în white-spirit. Adaosul de poliamidă folosit la cald a celor 2 rășini este de 2—5%.

7.6.3. POLIAMINOAMIDE

Cînd se folosesc poliamine cu funcționalitate mai ridicată (ca de exemplu: dietilentriamina) se obțin poliaminoamide [65]:

$$n\,HOOC—R—COOH + {}_{n+1}\quad NH_2—(CH_2)_2—NH—(CH_2)_2—NH_2 \rightarrow$$

$$NH_2—(CH_2)_2—NH—(CH_2)_2—\underset{\displaystyle n}{\underset{|}{\overset{|}{[}}}—NH—CO—R—CONH—(CH_2)_2— \rightarrow$$

$$\rightarrow —NH—(CH_2)_2—\underset{\displaystyle n}{\underset{|}{\overset{|}{]}}}—NH_2 + 2nH_2O$$

În acest caz prezența acizilor trimeri nu mai produce tulburări ale reacției deoarece există suficiente grupe aminice în plus.

Principala utilizare a poliaminoamidelor cunoscute și ca rășini poliamidice reactive este ca reticulant al rășinilor epoxidice în vopsele, mase de șpaclu, adezivi, mase de turnare.

În cursul fabricării poliamidelor reactive pot apărea reacții secundare de formare a structurilor imidazol.

$$R—(CH_2)_2—NH—(CH_2)_2—NH_2 + R'COOH \longrightarrow$$

$$R—(CH_2)_2—NH—(CH_2)_2—NHCOOR' + H_2O \longrightarrow$$

$$R—(CH_2)_2—N\!\!-\!\!-\!\!-C—R' + H_2O$$

$$\qquad\qquad\quad |\qquad\quad \|$$

$$\qquad\qquad CH_2\quad N$$

$$\qquad\qquad\quad \diagdown\diagup$$

$$\qquad\qquad\quad CH_2$$

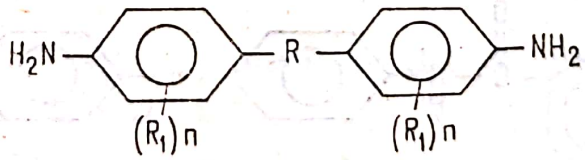
Formarea imidazolilor este marcată prin schimbarea comportării față de rășina epoxidică și prin spectrul de absorbție în infraroșu (1625 cm^{-1}) și are loc în proporții cu atît mai mari cu cît condițiile de reacție sînt mai puțin blînde (tabelul 7.12).

Tabelul 7.12. **Formarea imidazolilor în reacția dintre un mol acid dimer și doi moli dietilentriamină [127]**

Condiții de lucru	195°C/80 mmHg				220°/76 mm Hg			
Timp, ore	Indice, mg KOH/g				Indice, mg KOH/g			
	aciditate	amină	amino-amidă	imida-zol	aciditate	amină	amino-amidă	imidazol
1/2	52,2	354			13,0	316		
1	24,5	326			8,5	302		
2	11,5	318			5,2	303	82	59
3	9,0	310			3,7	306	50	85
4	6,2	301	119	18	3,2	304	41	97
5	5,7	304	122	22	2,0	302	38	102
7	4,0	304	96	30	3,4	308	32	118
10	4,2	298	90	38	3,2	308	22	116

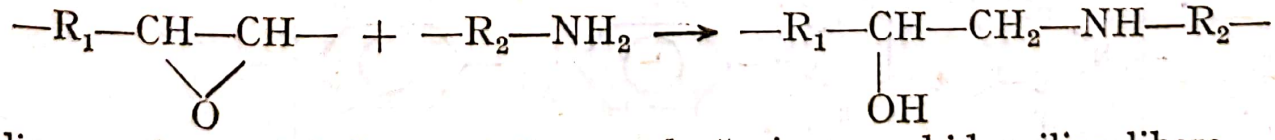
Studiind efectul conținutului de imidazoline asupra reacției poliamino-amidei cu o rășină epoxidică lichidă T a w n [127] a constatat că viteza de reticulare scade cu conținutul de imidazolină, dar nu linear, efectul depinzînd și de alți factori (de exemplu: temperatura) și că un anumit conținut în imidazoline înbunătățește rezistența la solvenți a peliculelor.

La producerea rășinilor poliamino-amidice se utilizează poliamine alifatice ca etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetil pentamina, amine cicloalifatice ca de exemplu:



unde R = 1...4C iar R_1 este radical alchil cu 1...6C iar n = 1...4.

Poliaminoamidele reacționează cu rășinile epoxidice conducînd la produse reticulate:



din reacție rezultînd o amină secundară și grupe hidroxilice libere.

Amina secundară reacționează la rîndul ei cu o altă grupă epoxi. Din cauză că reacțiile de reticulare sînt deosebit de complicate, raportul corect rășină epoxi/poliamidă se stabilește prin probe practice.

Vopselele epoxi-poliamide prezintă proprietăți anticorozive și o aderență deosebit de bună datorită grupelor amidice și aminice conținute, care joacă rolul de inhibitori de coroziune, formînd un film hidrofobic la suprafața metalului. Grupele polare aminice aderă de suprafața metalului iar grupările grase sînt orientate spre exterior.

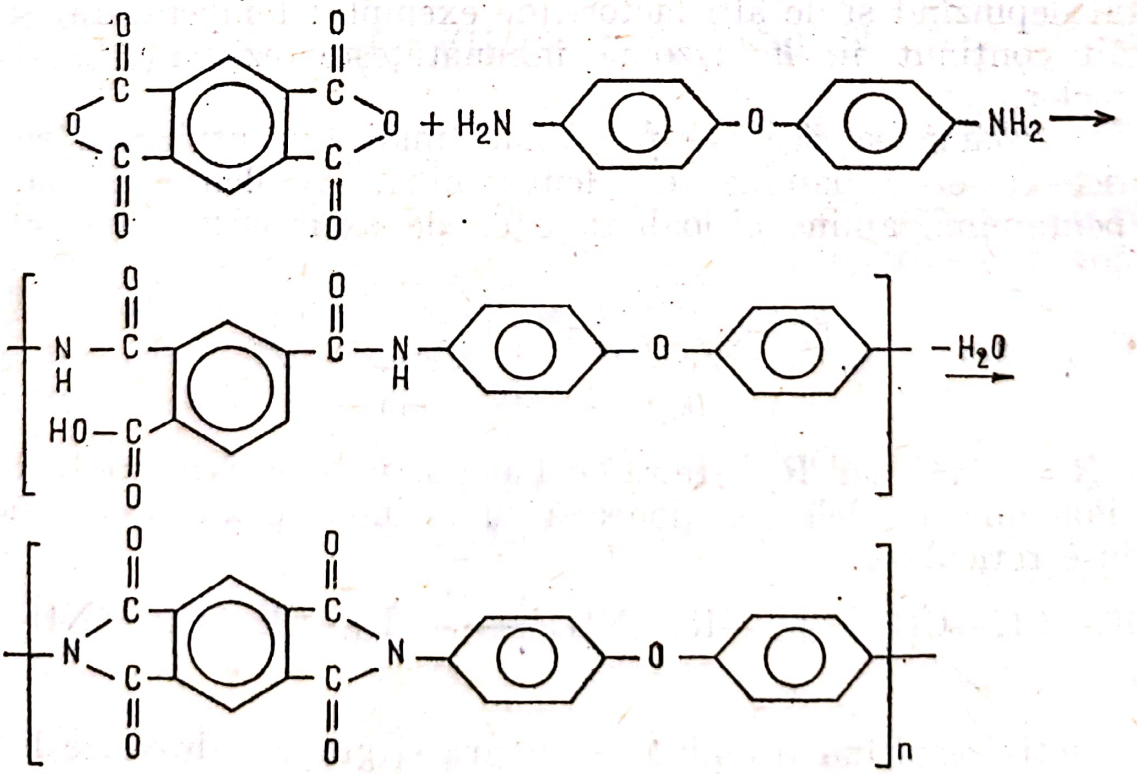
Rășinile poliamidice în poliaminoamidice se fabrică la noi în țară sub denumirea de ROMAMID (anexa 9).

7.7. ALTE RĂȘINI DE POLICONDENSARE

7.7.1. RĂȘINI POLIIMIDICE

Rășinile poliimidice se obțin prin reacția dintre anihidridele acizilor tetracarboxilici (anhidrida piromelitică) cu diamine aromate (benzină, diaminodifeniloxid, diaminodifenilmetan etc. [69, 95].

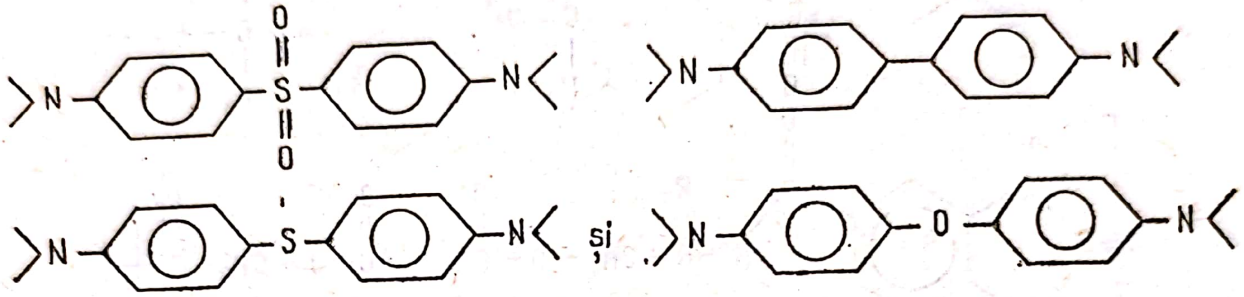
În prima etapă se obține un produs solubil în solvenți organici (un acid poliamidocarbonic) care la 100—200°C dă poliimide din care se fabrică lacuri electroizolante.



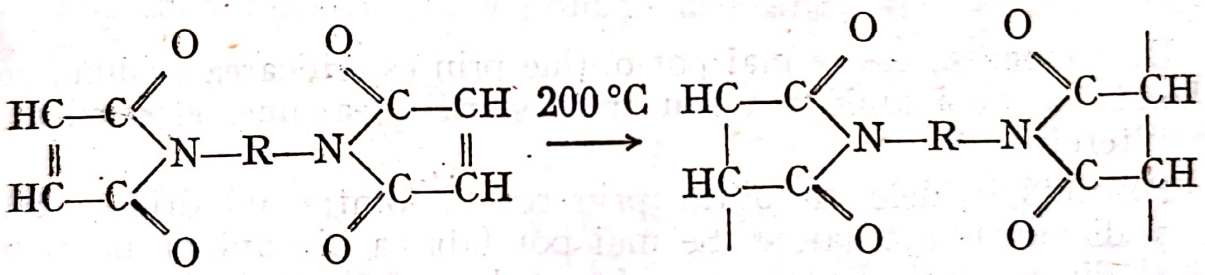
Izolațiile electrice obținute cu aceste lacuri rezistă la exploatare continuă la 180°C iar temporar pînă la maximum 315°C [95]. Pentru a crește stabilitatea rășinii, grupele acide pot fi blocate cu etilendiamină; în acest caz, pelicula se formează fără a avea loc formarea polimidelor.

Tipul de diamină folosit influențează rezistența la temperatură a peliculei.

Astfel se pot folosi diamine cu structuri ca:

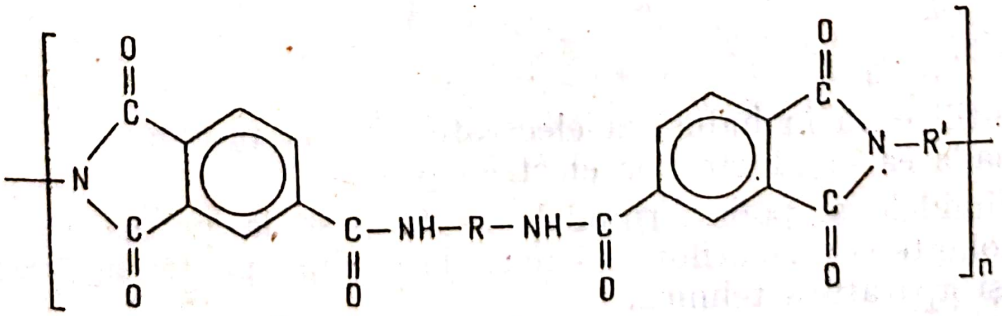


Există și poliimide ale acizilor dicarboxilici:



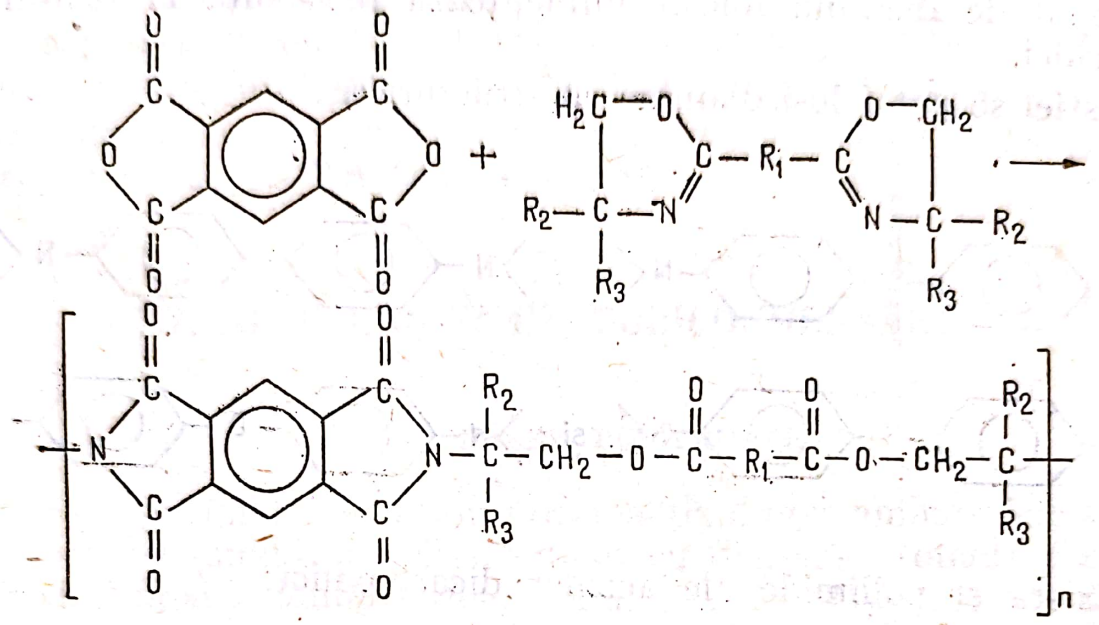
Introducerea grupelor imide în diferite rășini sintetice pentru creșterea rezistenței la temperaturi ridicate a condus la realizarea poliesterimidelor.

Prin esterificarea rășinilor obținute din dianhidride și diamine cu polioli se obțin poliesterimidele:



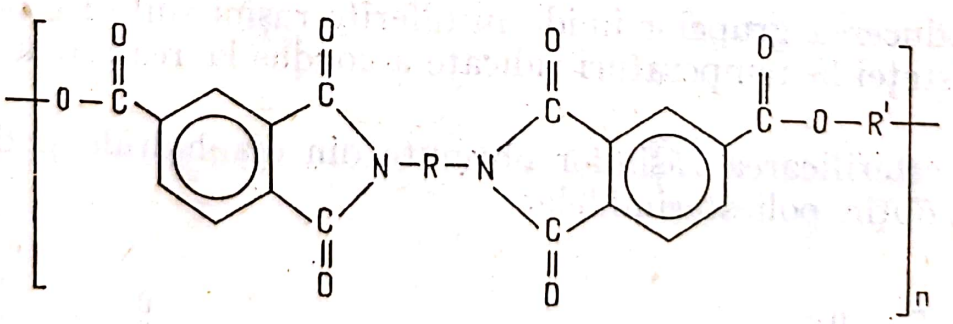
Ca polioli se folosesc etilenglicolul, tris (hidroxietil) izocianuratul, poliesterii tereftalici.

Poliesterimidele se mai pot obține și din dianhidride cu combinații oxazolinice:



De asemenea, ele se mai pot obține prin esterificarea acidului policarboxilic și apoi amidarea sau transesterificarea unei esterimide cu dimetiltereftalat.

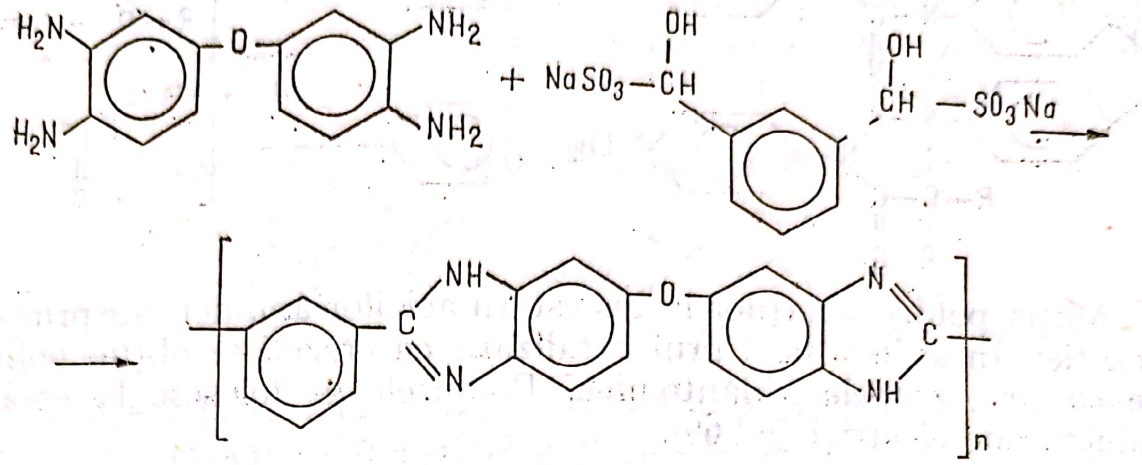
Poliamidoimidele se obțin prin reacția dintre anhidrida trimelitică și diaminele aromatice. Se mai pot fabrica din anhidridă trimelitică și diizocianați. Ele se transformă la 400°C dînd cicluri imidice



Se utilizează în industria electrotehnică la producerea laminatelor și la emailarea conductorilor electrici [67].

Poliimidele și poliesterimidele se folosesc la producerea lacurilor electroizolante și a lacurilor rezistente la căldură pentru aparate electrocasnice și aparatură tehnică.

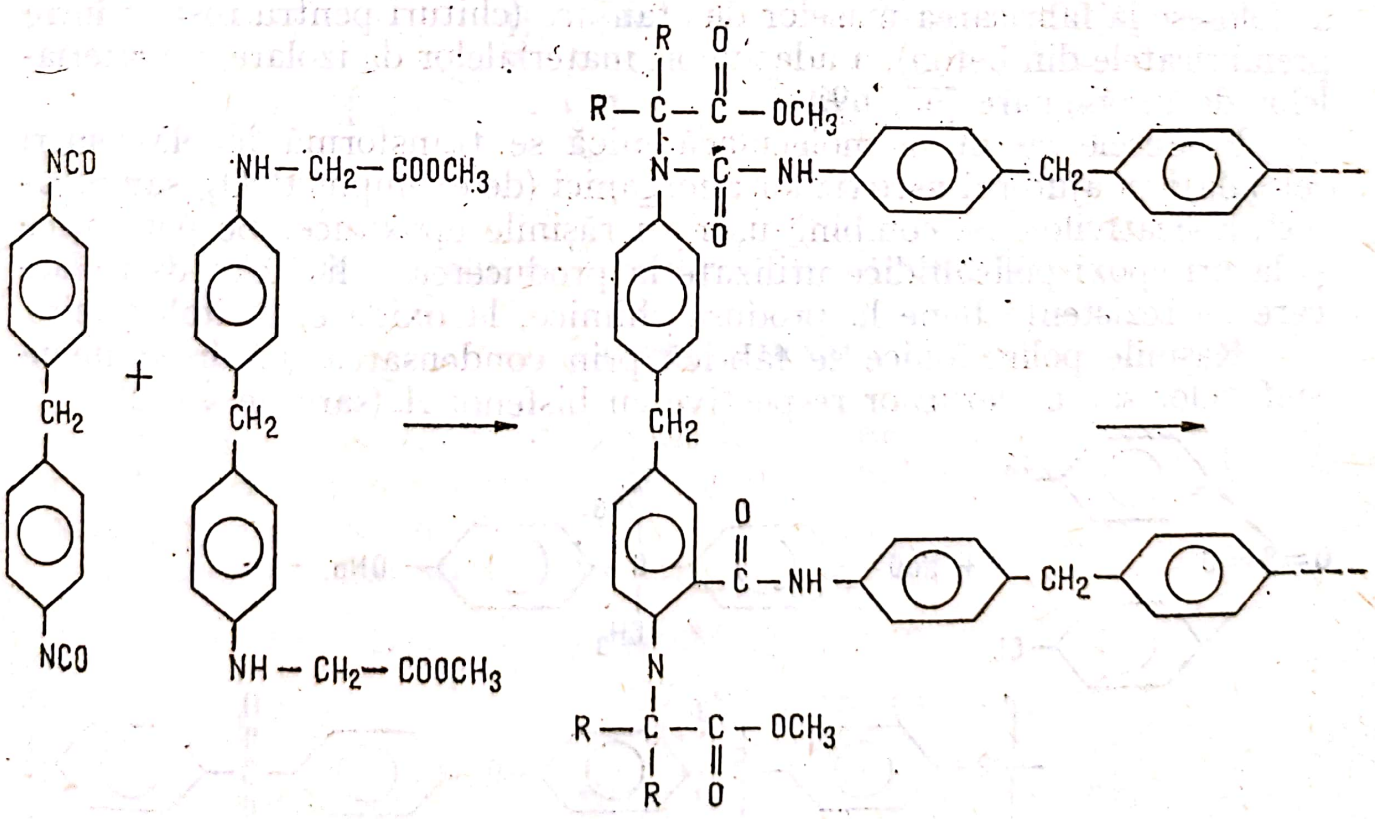
Polibenzimidazolii se obțin din cetone, amine aromatice cu derivați sulfonați sau cu nitrili [67, 69].

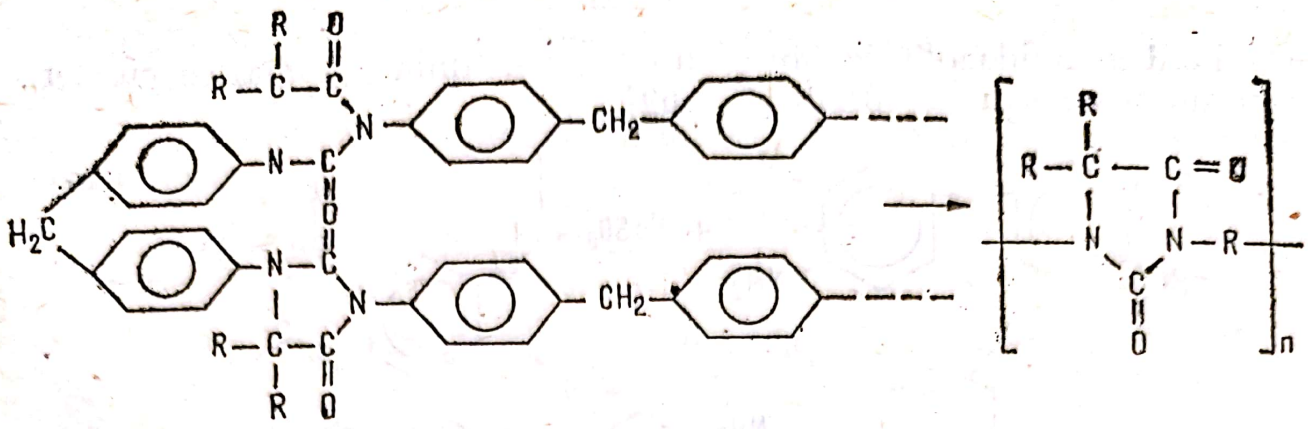


Rășinile au o deosebită rezistență dielectrică și la temperatură ridicată.

7.7.2. POLIHIDANTOINE

Polihidantoinele se fabrică din poliizocianați și diesteri cu conținut de azot:





Adiția poliizocianaților la bis esterii acizilor aminici este prima fază a reacției. În a doua fază prin catalizare cu crezoli se obține polimerul care conține grupele hidantoinice. Produsele se folosesc la emailarea conductorilor electrici [67,69].

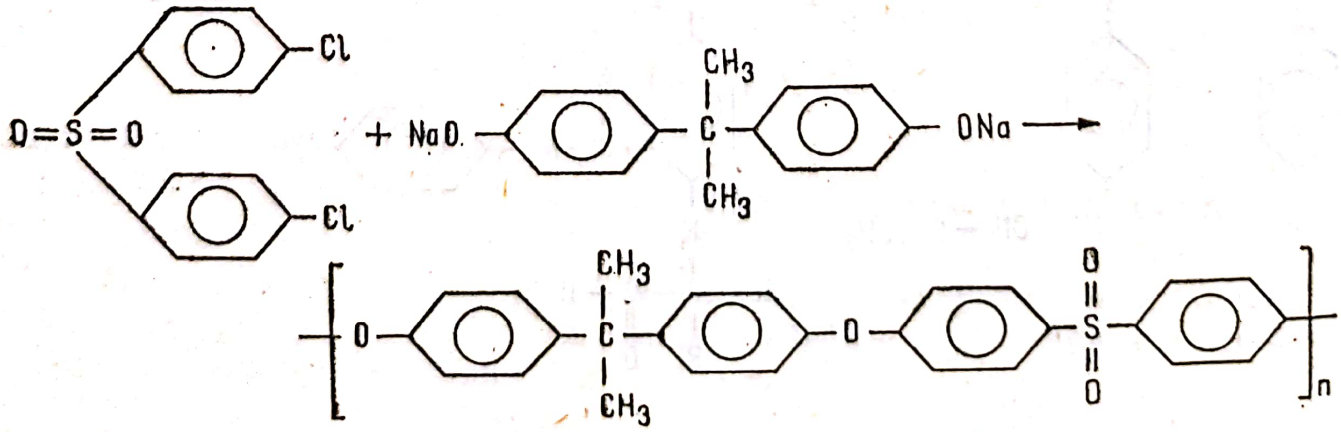
7.7.3. POLIMERI CU SULF

Cei mai cunoscuți polimeri conținînd sulf sînt polimerii polisulfidici care sînt elastomerii fabricați din polisulfuri anorganice cu dihalogenide ale olefinelor: $n(Cl—R—Cl) + nNa_2S_x \rightarrow (—R—S_x—)_n$
ca derivați olefinici se folosesc 1,2-dicloretan, bis(2-cloretil) eter bis (2-cloretil) formal etc.

Acești polimeri cunoscuți și sub denumirea comercială de TIOCOLI se folosesc la fabricarea maselor de etanșare (chituri pentru rosturi între prefabricatele din beton), a adezivilor, materialelor de izolare, a materialelor de impregnare [67, 69].

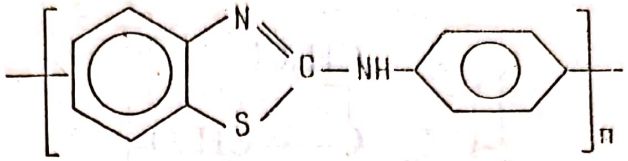
Produsele cu masă moleculară mică se transformă în elastomeri reticulați cu ajutorul peroxizilor anorganici (de exemplu PbO_2) sau organici, a sicativilor. Se combină ușor cu rășinile epoxidice. Se pot obține și lacuri epoxi polisulfidice utilizate la producerea peliculelor de izolare care au rezistențe bune la produse chimice, la oxidare, la îmbătrînire.

Rășinile polisulfonice se fabrică prin condensarea dihidroxidifenilsulfonelor sau a clorurilor respective cu bisfenol *A* (sare de sodiu)



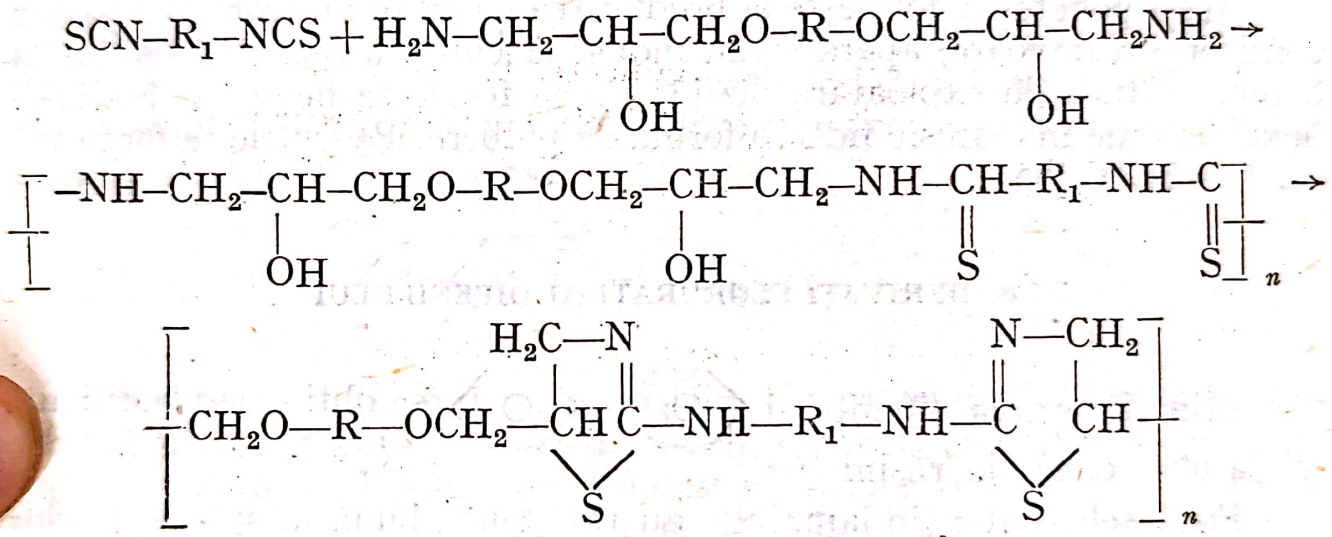
Polisulfonele sînt produse ignifuge (necombustibile) și au proprietăți mecanice, electrice și de rezistențe la produse chimice și intemperii bune într-un interval larg de temperatură, respectiv între —100°C și +150°C. Ele se utilizează ca mase plastice pentru injecție dar și ca lacuri. Pentru lacuri se folosesc rășini cu mase moleculare de 30 000 care sînt solubile în cetone superioare din care se fabrică lacuri pentru sîrme cu uscare la 200°C.

Alte rășini care conțin sulf mai sînt poliiminobenztiazolii



care dau lacuri pentru emailarea conductorilor care pot fi exploatați la 315°C fără scăderea apreciabilă a proprietăților.

Politiazolinele se obțin prin adiția tioizocianaților cu diamine:

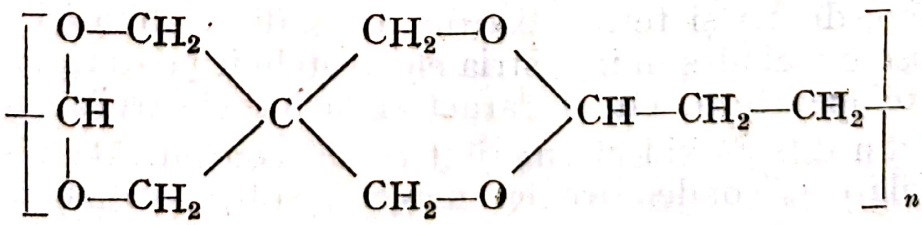


În loc de sulf în inelul cu 5 elemente poate fi oxigen.

7.7.4. POLISPIRANI

Polispiranii se obțin din pentaeritrită sau amestecuri ale acesteia cu dipentaeritrita (4:1) prin reacție cu dialdehide (de exemplu aldehidă glutamică) sau dicetone [67, 69].

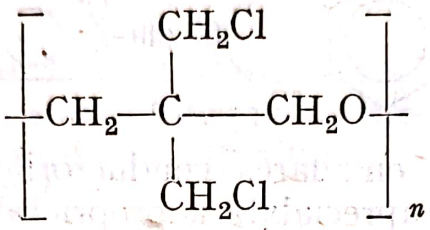
Produsele avînd structura:



Polispiranii solubilizați în fenoli, dimetilsulfoxid, pirolidonă se folosesc la producerea lacurilor pentru emailarea conductorilor.

7.7.5. POLIETERI CLORURAȚI

Din pentaeritrită se obține pentona unui polimer liniar de 2,2-bis-clormetiltrimetilenoxid care conține circa 46% clor:



Acest polieter se folosește la producerea lacurilor anticorozive pentru conducte, rezervoare, aparate din industria chimică rezistînd chimic la o temperatură de exploatare de 135°C. Se folosește fie solvit în ciclohexanonă, fie în emulsie fie sub formă de pulbere. Peliculele se formează a 220—240°C [95].

7.7.6. DERIVAȚI CLORURAȚI AI DIFENILULUI

Prin clorurarea difenilului se obțin fie plastifianți (circa 60% clor) fie rășini [67].

Produsele sînt neinflamabile, au rezistență bună la substanțe chimice, în special sînt nesaponificabile. Ele sînt însă destul de toxice, de aceea în unele țări nu se mai folosesc.

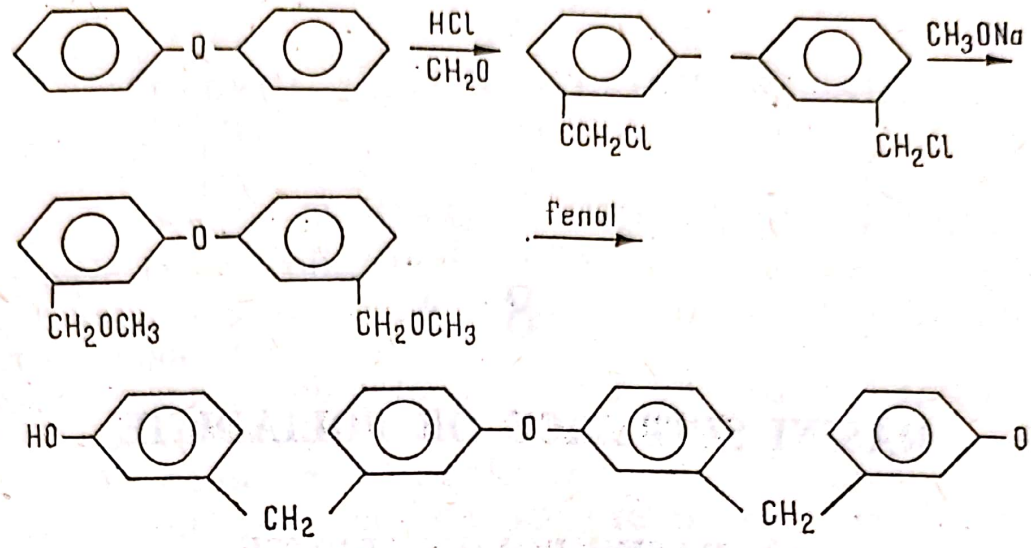
7.7.7. POLIMERI AROMATICI

Polimerii avînd nuclee aromatice repetate au puncte de topire ridicate în funcție de structura lor (100—300°C). Acești polimeri conțin, de obicei, cicluri naftalenice, antracenice, fenantrenice, de asemenea, benzen mono, di, tri și tetrasubstituit cu radicali alifatici. Acești polimeri se folosesc mai ales în industria electrotehnică datorită atît rezistenței lor la temperatură, cît și caracteristicilor electroizolante [67, 69].

Astfel din difeniloxid clormetilat cu un conținut de 17—25% clor prin metoxilare și condensare cu fenoli se obțin rășini termoplastice

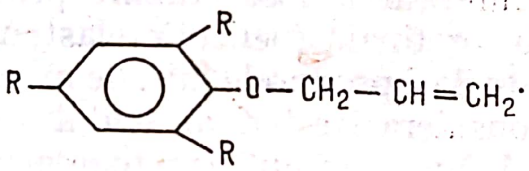
Scanned with OKEN Scanner

cu grupe fenolice libere care reticulează cu formaldehida în mediu alcalin.



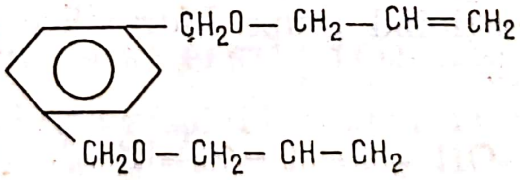
Polimerii reticulați (denumirea comercială DORYL) sînt utilizați da materiale electroizolante clasa H, rezistînd 3 000 ore la 250°C.

Rășinile METYLON utilizate atît în lacuri electroizolante cît și în lacuri pentru cutii de conserve:

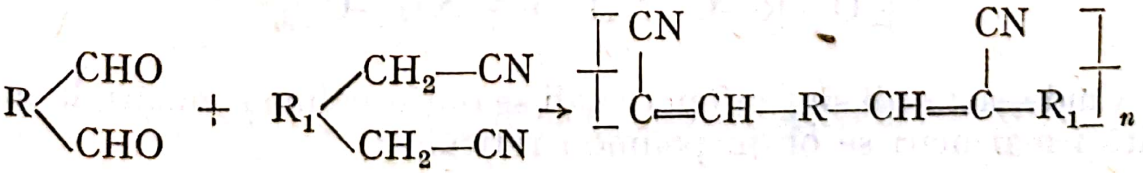


unde R este cel puțin o dată $-CH_2OH$. Grupa metilolică poate fi esterificată sau eterificată cu alcooli, polioli, derivați epoxidici în prezența unui catalizator acid. Rășinile se folosesc în lac cu reticulare la 175—200°C dînd pelicule cu o bună rezistență la abraziune, aderență, flexibilitate.

Derivații paraxilenului sînt componenți a numeroase rășini sintetice ca de exemplu dialileterii:



sau derivați cianoetilenici obținuți prin condensarea dialdehidelor cu dinitrili:



8

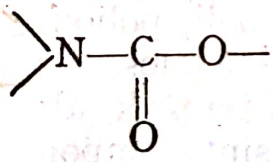
RĂȘINI SINTETICE DE POLIADIȚIE

8.1. RĂȘINI POLIURETANICE

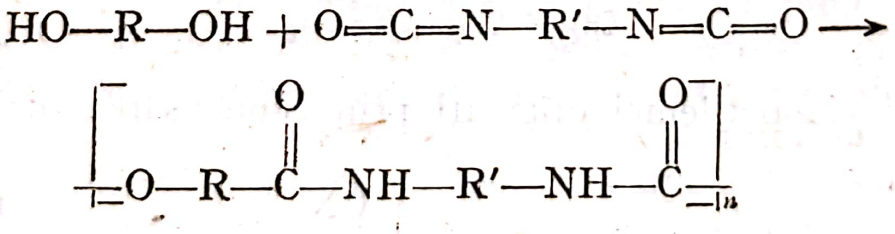
8.1.1. GENERALITĂȚI

Termenul de poliuretani a fost stabilit prin convenienţă pentru produse care în starea lor finală (peliculă, elastomer vulcanizat) conțin grupe uretanice repetate deşi produsele inițiale nu conțin această grupare.

Uretanii pot fi consideraţi esteri ai acidului carbamic nestabil ori amide ale acidului carbonic şi ei au următoarea grupare caracteristică:

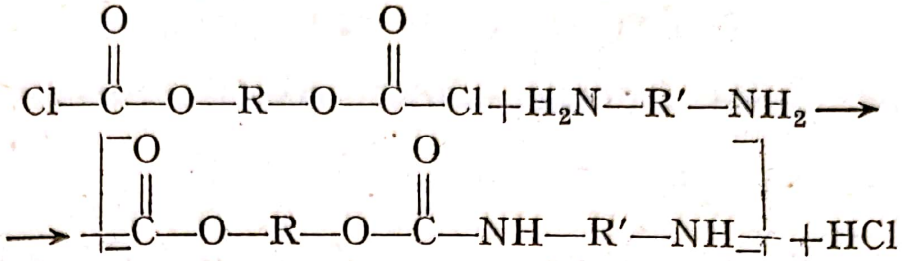


Cea mai uzitată metodă de obținere a poliuretanilor este poliadiția dintre componenţi conținînd grupe hidroxilice di sau polifuncționaţi şi di sau poliizocianaţi.



Cînd reactanţii sînt difuncționali se obțin polimeri liniari, la funcționalităţi mai mari se obțin polimeri reticulaţi.

Poliuretanii se mai pot obține prin policondensare interfacială [63] între bisclorofoxanații glicolilor și diamine într-un cuplu de doi solvenți nemiscibili (benzen, apă) conținînd un acceptor de acid.



Primele lacuri poliuretanice comerciale au fost realizate pe baza rășinilor sintetice și anume Desmodur (poliizocianați) și Desmophen (poliesteri sau polieteri).

Astăzi lacurile poliuretanice sînt mult mai variate ca compoziție și pot fi împărțite în:

a) lacuri poliuretanice în doi componenți și anume:

— aducți și prepolimeri cu grupe terminale de izocianați în combinație cu componenți cu grupe hidroxilice;

— prepolimeri în combinație cu catalizatori.

b) lacuri poliuretanice cu un singur component și anume:

— ulei vegetal sicativ modificat cu izocianați care formează peliculă datorită legăturilor duble ale uleiurilor;

— izocianați blocați care formează peliculă la cald la 150°C cînd se deblochează grupele izocianat și reacționează cu grupele libere hidroxilice preexistente în sistem;

— aducți sau prepolimeri cu grupe terminale de izocianați care formează peliculă prin reacție cu umiditatea din aer;

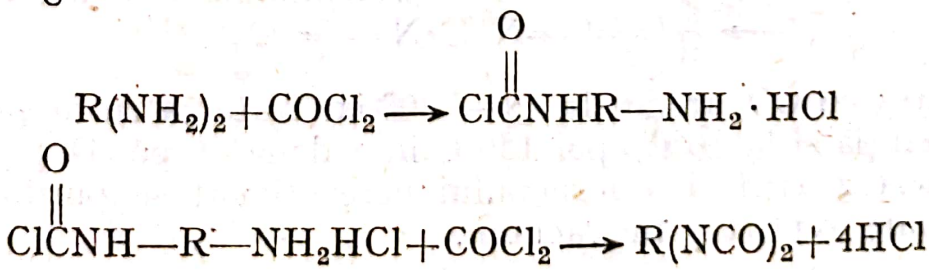
— elastomeri poliuretanici dizolvați în solvenți care formează peliculă prin evaporarea solventului.

c) lacuri în care poliizocianații sînt reactanți utilizați pentru îmbunătățirea calității peliculelor pe care le formează și care acționează asupra grupelor reziduale hidroxilice rămase în peliculă.

d) dispersii de poliuretani în apă [63, 67, 74, 76, 96).

8.1.2. MATERII PRIME PENTRU PELICULE POLIURETANICE

Componenți conținînd grupări izocianat. Izocianații se fabrică industrial prin fosgenarea diaminelor.



În afară de reacția principală apar și alte reacții posibile ca:

$$RNH_2 + HCl = RNH_2 \cdot HCl$$

$$RNCO + RNH_2 \longrightarrow RNHCONHR$$

$$2RNH_2 + COCl_2 \longrightarrow RNHCONHR + 2HCl$$

$$RNCO + HCl \rightleftarrows RNHCOCl$$

Derivații de uree și hidroclorurile amino reacționează la rîndul lor cu fosgenul.

Astfel pentru producerea toluilendiizocianatului se topește toluilendiamina în *o*-diclorbenzen la 105—110°C. Soluția se răcește la 0°C cînd formează o suspensie de cristale care este măcinată și fosgenată la rece într-un reactor și apoi în continuare la cald în turnuri de reacție umplute cu inele Raschig la 170°C. Acidul clorhidric și fosgenul sînt separați prin răcire iar masa de reacție este refosgenată într-un al doilea turn tot la 170°C. Prin trecerea de azot încălzit prin produs se separă fosgenul nereacționat și solvit în masa de reacție. Soluția de diizocianat se concentrează și se purifică prin distilare.

Fosgenarea se poate face și în fază de vapori la 300°C în prezența unor catalizatori ($BaCl_2$, $ZnCl_2$).

În afară de această fosgenare directă se mai folosesc metode ca [16]:

— fosgenarea hidroclorurilor aminelor primare în topitură sau în solvenți organici inerți, respectiv în suspensie. Acidul clorhidric rezultat și restul de fosgen nereacționat este antrenat cu gaz inert iar produsul este purificat prin cristalizare sau distiliare fracționată. Prin această metodă se fabrică mai ales monoizocianații și triizocianații.

— fosgenarea sărurilor acidului carbamidic ca în cazul hexametildiizocianatului:

$$R{-}(NH_2)_2 + CO_2 \longrightarrow {}^{-}OOC \cdot NH \cdot R \cdot NH_3^{+}$$

$${}^{-}OCC \cdot NH \cdot R \cdot NH_3^{+} + COCl_2 \longrightarrow Cl{-}CONH \cdot R \cdot NH_2HCl + CO_2$$

$$Cl \cdot CONH \cdot R \cdot NH_2 \cdot HCL + COCl_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow {-}O{=}C{=}N \cdot R \cdot N{=}C{=}O + 4HCl$$

Tratarea cu CO_2 are loc la 40—70°C iar tratarea cu fosgen la —50°C în prima etapă și la 70°C apoi 150°C în a doua etapă. După antrenarea cu gaz inert a HCl și a fosgenului nereacționat se purifică produsul prin distilare repetată în vacuum.

Scanned with OKEN Scanner

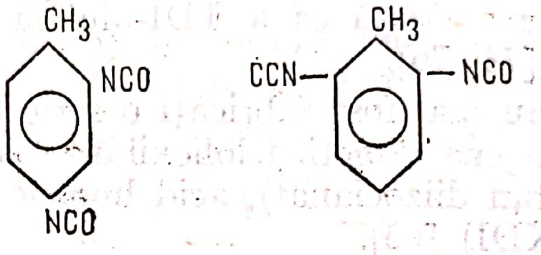
—ultima metodă industrială este fosgenarea aminelor aromatice disubstituite la azot. Astfel se fabrică fenilizocianatul din N, N' difeniluree.

$$C_6H_5 \cdot NHCO \cdot NH \cdot C_6H_5 + COCl_2 \longrightarrow 2C_6H_5NCO + 2HCl$$

Se lucrează la 150°C în mediu de alfaclornaftalină.

Izocianații au o toxicitate destul de importantă mai ales cînd sînt foarte volatili și sînt necesare precauții la manipularea lor. Din această cauză se folosesc de obicei la fabricarea lacurilor sub formă de aducți sau prepolimeri. Ei produc iritații uneori puternice și lăcrimări. Respirarea prelungită produce simptome asemănătoare cu astma. Concentrația maximă admisibilă în atmosferă este de 0,02—0,1 ppm.

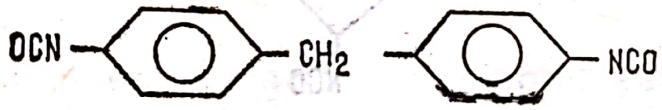
Toluilendiizocianatul (TDI) are doi izomeri (2,4 și 2,6).



Există procese tehnologice de producere a izomerului 2,4 pur sau a amestecului de izomeri 80/20 sau 65/35. Grupa NCO în poziția 4 este de circa 8 ori mai reactivă decît grupa din poziția 2 la temperatura camerei. Cu creșterea temperaturii activitatea grupei orto crește mai rapid astfel că la 100°C cei doi izomeri au reactivități egale. Această proprietate este utilizată la producerea aducțiilor.

Ceilalți doi izocianați monomeri utilizați sînt:

4'4'-difenilmetan diizocianatul (MDI)

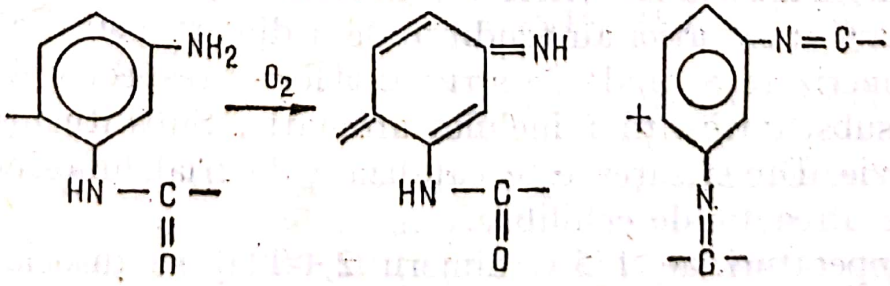


un produs solid (se topește la 37°C) cu tendință rapidă de dimerizare.

Atît TDI cît și MDI fiind aromatici dau pelicule care se îngălbenesc rapid la expunere la soare.

Îngălbenirea se datorește probabil oxidării unor grupe terminale amine aromatice (derivate din acești izocianați).

Reacția de formare a grupelor cromofore este următoarea [69].



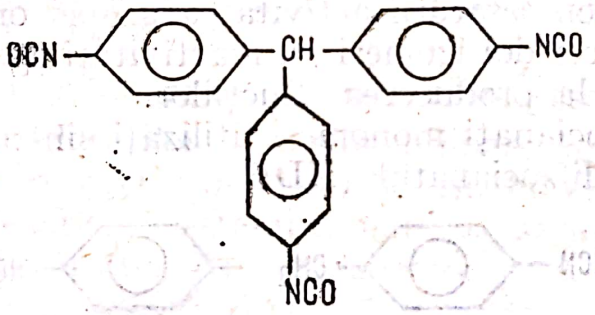
MDI are o grupă metilenică care se poate oxida printr-un mecanism de extragere a protonului conducînd grupa metanică la o structură chinonimidică [63].

Unii autori au arătat că gruparea uretanică poate fi stabilizată la îngălbenire prin substituirea atomului labil de hidrogen cu grupe metil sau benzil. În brevetul american 2.921.866 (1960) se arată că uretanii tratați cu monoizocianați, cetene, etilenoxid, anhidridă acetică sînt stabilizați contra îngălbenirii.

1,6-Hexametilendiizocianatul (HDI) OCH—$(CH_2)_6$—NCO este un lichid care fierbe la 127°C (10 mm Hg) mai greu reactiv ca TDI și MDI. În prezența unor catalizatori metalici (Sn, P, Bi, Zn, Fe, Co) dau pelicule cu rezistență mult mai bună ca a TDI-ului la îngălbenire, hidroliză, căldură, decolorare [74, 76].

În ultimii ani au mai fost fabricați o serie de noi diizocianați alifatici ca TDI hidrogenat (metilciclohexildiizocianat), MDI hidrogenat (4'4'-diciclohexilmetan diizocianat), acid linoleic dimerizat diizocianat, xilen diizocianat (XDI) [63].

DESMODUR R —trifenilmetan 4,4',4''-triizocianat



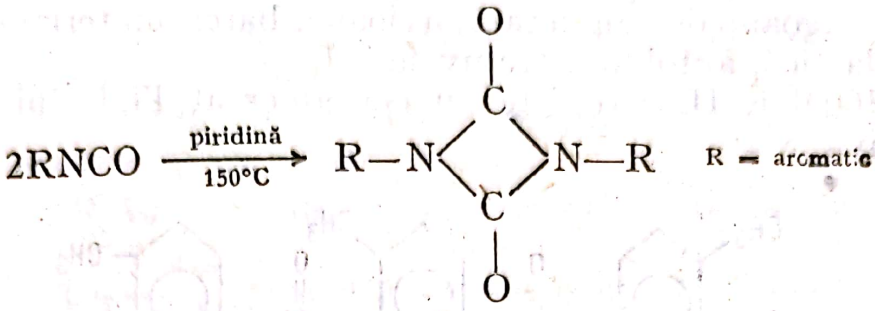
și DESMODUR RF cu formula $S=P-\left(O-\bigcirc-NCO_3\right)$ care se folosesc ca soluție de 20 % în clorură de metilen pentru adezivi (cauciuc pe metal, cauciuc pe țesătură) sau lacuri pentru cauciuc [81].

Se mai utilizează, de asemenea, benzen 1,4-diizocianat; 3,3'-dimetoxi 4,4'-difenildiizocianat (DADI); naftalin 1,5-diizocianat etc. [16].

Izocianații aromtatici au tendințe de a dimeriza și trimeriza. Viteza de autopolimerizare depinde de structura lor — respectiv de influențele sterice ale substituuenților inelului aromatic. Substituenții în poziția orto o întîrzie. Dimerizarea este catalizată de trialchilfosine, aminetertiare și este o reacție de echilibru.

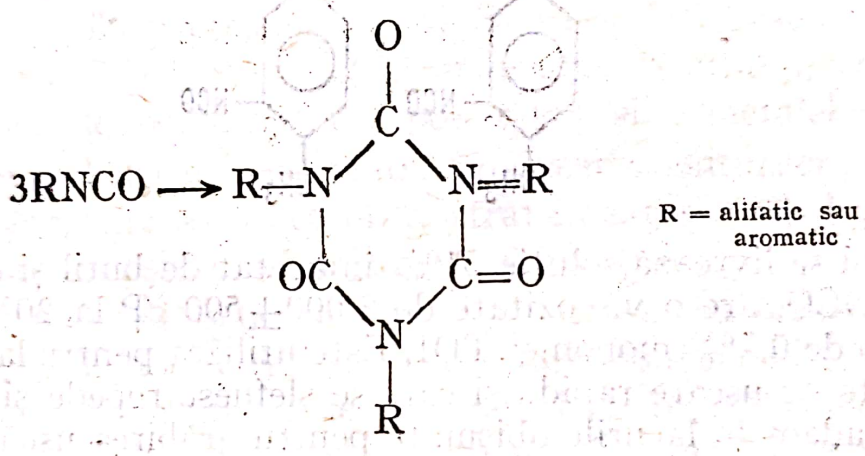
La temperaturi de 175°C dimerii 2,4-TDI se disociază complet.

Nu s-au putut izola dimeri ai izocianaților ci numai trimeri;



Inelul cu 4 elemente al acestui uret-diondiizocianat crește rezistența produsului la solvenți și la temperaturi pînă la 150°C.

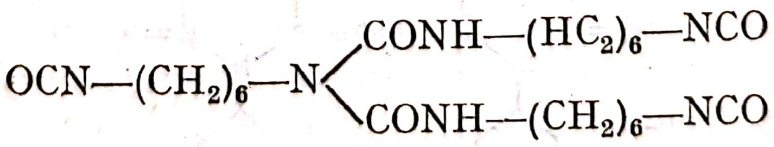
Prin trimerizare se obțin derivații ai acidului izocianic.



Trimerizarea nu este o reacție de echilibru, trimerii sînt stabili pînă la 200°C. Ea este catalizată de acetat de Ca sau K, carbonat Na, trietilamină, acid oxalic, săruri solubile de Fe, Mg, Hg, Ni, Cu, Zn, Sn, V, Ti etc.

Dintre produsele de acest tip se utilizează curent în producerea lacurilor:

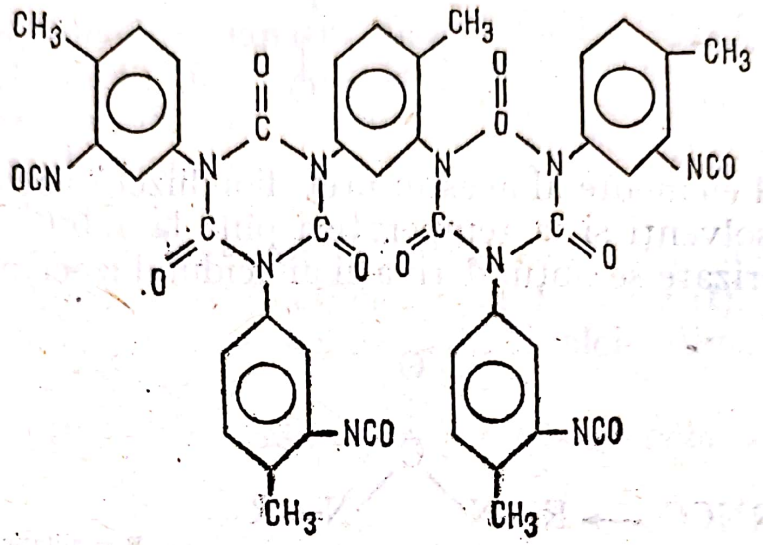
DESMODUR N Care este un trimer al HDI cu structura aproximativă:



Produsul se livrează în soluție 75% într-un amestec 1:1 xilen/acetat de monoetileter al etilenglicolului și are un conținut de 16—17% NCO, o viscozitate de 250±100 cP (la 20°C) și un conținut maxim de 0,7% izocianat monomer. Este utilizat la obținerea lacurilor și vopselelor

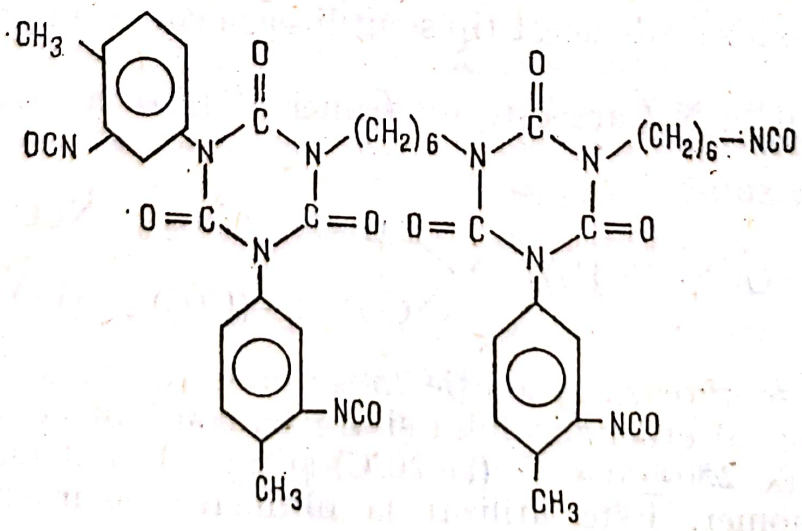
rezistente la intemperii și care nu își schimbă culoarea în timp. Peliculele cu rezistență bună la solvenți, chimicale și abraziune. Cu ele se protejează vagoane de cale ferată, avioane, bărci, material sportiv, piese de masă plastică, autobuze, tramvaie [81].

DESMODUR IL care este un pentamer al TDI-ului cu structura aproximativă [81]:



Produsul se livrează soluție 51% în acetat de butil și conține circa 8% grupe NCO, are o viscozitate de 2 000±500 cP la 20°C și un conținut maxim de 0,7% monomer TDI. Este utilizat pentru lacuri incolore și pigmentate cu uscare rapidă și care se șlefuesc repede și ușor Se mai folosește ca adaos în lacurile obișnuite pentru grăbirea uscării lor superficiale și finale. Se aplică pe lemn (de ex. canturi de mobilă), pe metal mai ales pentru linii continue de vopsire și finisare.

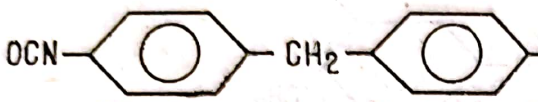
DESMODUR HL are structura aproximativă [81]:



și este un copolimer al TDI și HDI, care se livrează în soluție 60% în acetat de butil avînd circa 10,5% grupe NCO, o viscozitate de 2 000 ± 500 cP la 20°C și un conținut maxim de monomeri de 0,7%.

Are o reactivitate ridicată și dă pelicule cu o stabilitate a culorii ceva mai bune decît a poliizocianaților aromatici dar mai slabă decît cea dată de Desmodur N. Se folosește pentru producerea lacurilor pentru lemn sau metal cu uscare rapidă.

DESMODUR VL este un amestec de difenilmetan 4,4'-diizocianat



cu omologii săi avînd circa 30% grupe NCO, o viscozitate de 120—150 cP la 25°C. Este folosit în combinație cu gudroane de huilă și rășini poliesterice saturate, ulei de ricin sau rășini polieterice lichide în obținerea de lacuri fără solvenți. Lacurile trebuie să conțină cantități reduse de site moleculare pentru absorbirea umidității din ceilalți componenți ai lacurilor. Produsele sînt folosite pentru acoperirea betonului, asbocimentului, asfaltului, policlorurii de vinil, spumelor de polistiren sau poliuretan și a metalelor [81].

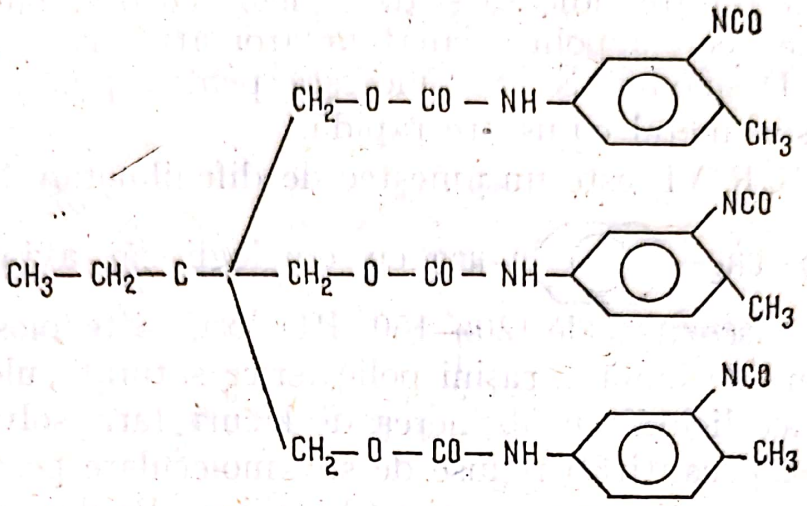
Se folosesc, de asemenea, pentru producerea chiturilor sau a maselor de etanșare. Nu se folosește ca ultim strat în exterior dînd pelicule nerezistente la cretare și la schimbarea culorii.

DESMODUR SI este un diizocianat liniar cu masă molară ridicată pe bază de TDI care este livrat ca atare (conține 3,7% grupe NCO) sau în soluție 80% în acetat de etil eter al etilglicolului (conține 3,0% grupe NCO). Viscozitatea ambelor produse aduse la 80% este de 3 500—5 500 cP (20°C). Este folosit pentru elastifierea lacurilor poliuretanice fără solvenți pentru vopsele submarine sau rezistente la alcalii și pentru interiorul și exteriorul rezervoarelor de combustibili [81]. Capacitatea lui de elastifiere este importantă. Un adaos de 12 % Desmodur SJ calculat la total liant crește foarte mult rezistența la ambustisare a peliculei de la 0,6 mm la 6,2 mm). SUPRASEC 3150 este un TDI polimer livrat ca soluții 50 % în acetat de etil, cu 11 % grupe NCO, viscozitate 30 cP la 25°C, avînd circa 7 % monomeri volatili.

O altă categorie de poliizocianați folosiți pentru producerea lacurilor este aceea a aducților, la care caracteristicile de toxicitate sînt mult scăzute, deoarece după aductare se poate elimina aproape complet prin distilare în vacuum izocianații monomeri. Pe de altă parte, se obțin produse cu grupe uretanice preformate cu un conținut scăzut de grupe NCO, dar cu posibilitatea de a da ulterior produse reticulate cu ajutorul produselor conținînd hidroxili liberi.

Scanned with OKEN Scanner

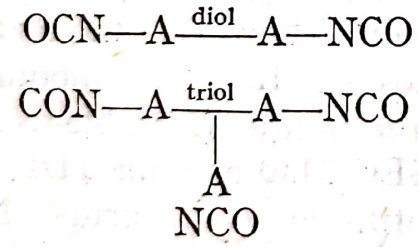
Cel mai cunoscut aduct este DESMODUR L sau SUPRASEC 4175 care se obține din trimetilolpropan la un raport NCO/OH de 2:1 și are formula aproximativă [76, 81];



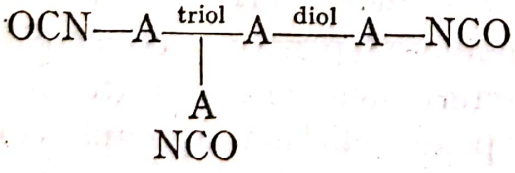
Produsul se livrează ca soluție 75 % în acetat de etil cu un conținut de 13—14 % grupe NCO, o viscozitate de 2 000±500 cP și un conținut scăzut de diizocianat monomer.

Este cel mai utilizat produs pentru fabricarea lacurilor poliuretanice în unul sau două componente cu uscare la aer. Se produc lacuri și vopsele pentru lemn, metal, hîrtie, cauciuc, beton, asfalt azbociment. Fiind un produs aromatic pelicula se îngălbenește puternic la soare.

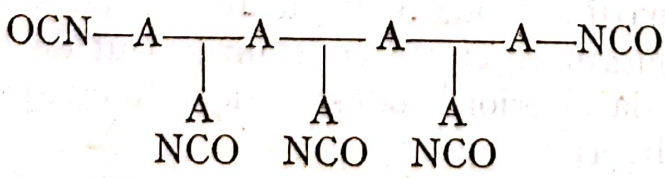
Astfel de aducți se obțin și prin reacție cu alți polioli, cu ulei de ricin sau cu poliesteri sau polieteri cu grupe hidroxilice libere. Aducții cu poliesteri sau polieteri sînt numiți de obicei prepolimeri și pot avea structuri ca (unde —NCO= grup uretanic provenit dintr-un diizocianat aromatic sau alifatic iar A este un radical de diizocianat [74, 76]:



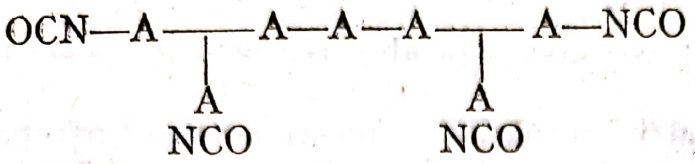
la raport NCO/OH=2:1



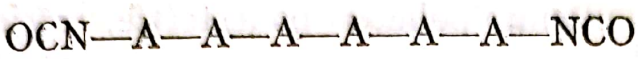
raport NCO/OH = 1,6:1



raport NCO/OH = 1,55/1



raport NCO/OH = 1,5/1

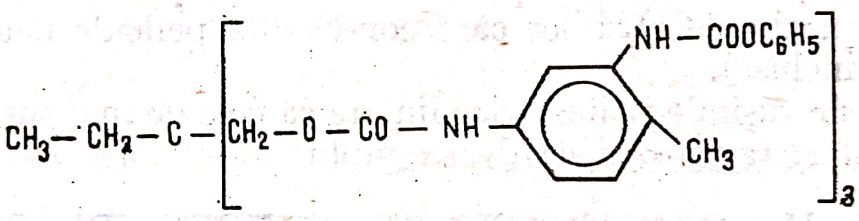


raport NCO/OH = 1,2/1

Astfel de prepolimeri sînt produsele DESMODUR E 1160 și E 1240 care conțin 5,4 respectiv 3,3 % grupe NCO, viscozitate la 20°C de 750±200 cP (E 1160 soluție 60 % în acetat de etileter al etilenglicolului/xilen 1:1) respectiv 150—300 cP (E 1240 soluție 40 % în același amestec de solvenți [81].

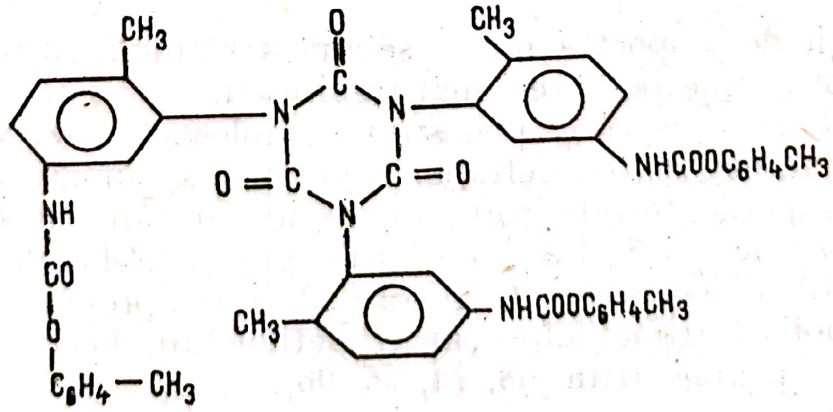
Ambele produse se folosesc pentru lacuri într-un singur component care formează peliculă prin reacție cu umiditatea din atmosferă. Aceste lacuri sînt utilizate la protecția contra coroziunii produsă de substanțe chimice, la finisarea plăcilor fibrolemnoase și aglomerate din lemn și la vopsele „do-it-yourself" (pentru reparații casnice, automobile etc.)

Ultima categorie o formează poliizocianații blocați ca de ex. DESMODUR AP stabil sau SUPRASEC 5100 care sînt produse de reacție ale DESMODUR L cu fenol [76, 81).



Acesta la temperaturi de peste 150°C regenerează grupele —NCO libere și reacționează cu componenta hidroxilică. Se realizează astfel lacuri într-un singur component stabil la depozitare.

Un produs asemănător este DESMODUR CT stabil care regenerează grupele —NCO la 120—130°C [76, 81]. Acesta se obține prin blocarea parțială a toluilendiizocianatului cu crezoli dînd 2-izocianat toluilen 4-tolilcarbonatul care este trimerizat cu formarea unui inel de izocianurat.



Ambele produse se folosesc în special la producerea lacurilor electroizolante.

Componenți conținînd grupări hidroxilice. Acești componenți pot fi rășini poliesterice saturate (masă moleculară medie 400—10 000) rășini alchidice, rășini polieterice, rășini polieteri-poliesterice, rășini acrilice și unele substanțe naturale.

Rășinile poliesterice sînt macromolecule conținînd gruparea ester —O—C(=O)— repetată. Ei se obțin din policondensarea unor polioli cu acizi polibazici ca de exemplu:

$$3HO—R—OH + 2HOOC—R'—COOH \longrightarrow$$

$$HO—R—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—R—O\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—R—OH + 4H_2O$$

Această rășină poliesterică conține două grupe reactive hidroxilice. În cazul în care rășina conține grupe terminale carboxilice ea nu este utilizabilă pentru lacurile poliuretanice deoarece reacția lor cu grupele —NCO produce CO_2 liber care conduce la pelicule neuniforme (cu bule de CO_2 incluse).

În afară de rășinile poliesterice liniare ca cele de mai sus se mai folosesc și poliesteri ramificați ca de exemplu:

$$3HO—R—OH + C_2H_5—C—(CH_2OH)_3 + 3HOOC—R'—COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO—R—O\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OCH_2—\underset{\underset{CH_2—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OR—OH}{|}}{\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}}—CH_2O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—R—OH$$

În funcție de proporția în care se amestecă diolii cu triolii sau chiar poliolii se pot obține poliesteri mai ramificați.

La producerea acestor poliesteri se folosesc acizi ca: anhidridă ftalică, acid adipic, acid tereftalic, acid linoleic dimerizat; acid HET (hexaclorendometilentetrahidroftalic), acid izoftalic, dioli ca: etilenglicol, propilenglicol, 1,2: 1,3 și 1,4-butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol (2,2-dimetilpropandiol 1,3), dietanolamină; trioli ca: trimetilolpropan, trimetiloletan, glicerina, 1,2,6-hexantriol polioli ca pentaeritrita [68, 74, 76, 96].

Fabricarea poliesterilor se face fie prin policondensare în bloc fie în solvent (azeotrop) în reactoare din oțel antiacid la temperaturi de peste 140°C (cînd începe distilarea apei de reacție). Se ridică temperatura de reacție la 160—220°C (după natura materiilor prime). Se conduce esterificarea pînă la 80—90 % (în gaz inert sau vacuum) pînă cînd indicele de aciditate, viscozitatea și indicele de hidroxil ajung la valorile prescrise.

Viteza de esterificare depinde mai ales de puritatea materiilor prime folosite, nu se folosesc, de obicei, catalizatori (uneori acid paratoluensulfonic) deoarece ei nu pot fi îndepărtați din rășină care are o vîscozitate prea ridicată și rămînînd în ea pot influența în rău reacția cu poliizocianații.

În afară de policondensarea directă (acizi policarboxilici cu polioli) se mai practică și polimerizarea lactonelor, policondensarea acizilor hidroxicarboxilici și reesterificarea esterilor acizilor policarboxilici (de exemplu tereftalatul de metil) cu polioli.

Astfel de poliesteri se fabrică sub diferite firme comerciale astfel DESMOPHENE, DALTOLAC, MULTRON, SYSTOL.

În tabelul 8.1 sînt arătați cîțiva poliesteri mai cunoscuți. În afară de aceștia se poate cita DESMOPHEN F 950 care este un poliester tereftalic care se utilizează în producerea de lacuri electroizolante cu uscare la cald.

Tabelul 8.1. **Tipuri de poliesteri pentru lacuri poliuretanice**

Denumire comercială și compoziția probabilă	%OH	Vîscozitate cP/20°C	Domenii de utilizare
Desmophen 651 (ac. ftalic + trimetilol propan)	8	450+100/ 50 EGA	Vopsele rezistente la intemperii
Desmophen 800 (ac.adipic + ftalic+hexantriol)	8,8	900 + 100/ 70 EGA	Lacuri pentru lemn, vopsele anticorozive.
Desmophen 1 100 (ac. adipic + ac. ftalic + butilenglicol + hexantricol	6,5	400+50/ 70 EGA	Lacuri pentru lemn, anticorozive
Desmophen 1 200 (idem)	5	300 + 50/ 70 EGA	Lacuri pentru lemn, lacuri pentru cauciuc
Desmophen 1 700 (ac. adipic + dietilenglicol)	1,2	675+ 75 70 EGA	Lacuri într-un component: Elastifiant
Daltolac 1 100 (ac. adipic, butilenglicol, triol)	8,8	2200/80 T	Lacuri pentru lemn și metal
Daltolac 1 200	6,5	8 200	Idem

Scanned with OKEN Scanner

Dintre rășinile alchidice modificate cu acizi grași cu un conținut fix de hidroxili reactivi cu grupele —NCO sînt:

DESMOPHEN RD 181 care este un poliester modificat cu acizi grași saturați cu masă moleculară scăzută. Conține 5 % grupe OH și are o viscozitate de 130—190 cP/20°C [81].

Se folosește la vopsele cu bună rezistență la intemperii.

DESMOPHEN 1300 este un poliester modificat cu acizi grași nesicativi conținînd 3 % grupe OH. Se folosește în vopsele cu uscare la aer cu uscare rapidă dar cu viabilitate crescută a amestecului [81].

În ultimul timp și în producerea lacurilor se folosesc din ce în ce mai mult polieterii care la început erau folosiți pentru spume elastice semirigide și rigide.

Această extindere se datorește atît prețului mai scăzut, cît și faptului că dau lacurilor și spumelor proprietăți fizice superioare.

Polieterii sînt produse de polimerizare ai unor epoxi (propilen oxid, etilenoxid, tetrahidrofuran, tiodilglicol) sau de poliadiție ai acestora cu glicoli, polioli, di și poliamine.

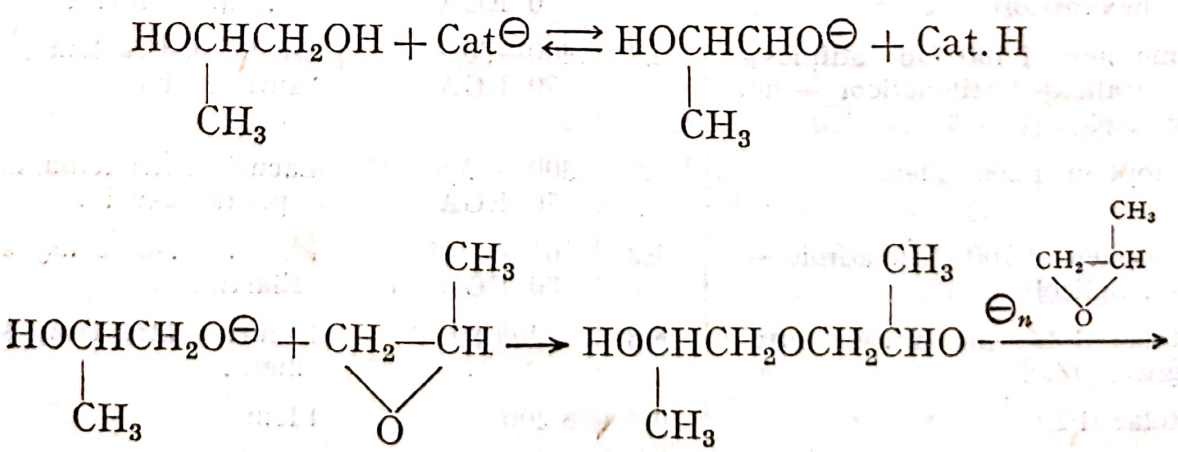
Polieterii utilizați pot fi ca și poliesterii liniari sau ramificați.

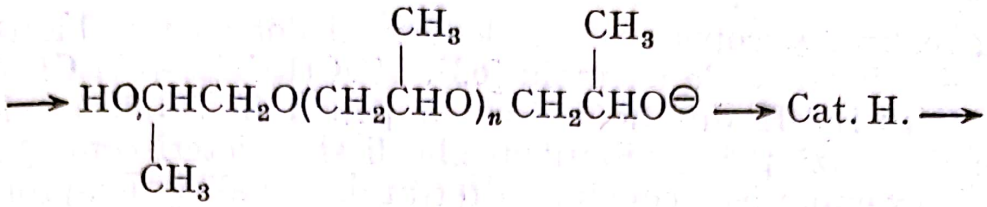
Polieterii liniari rezultă din materii prime cu doi atomi de hidrogen activ iar cei ramificați din materii prime cu 3 atomi de hidrogen activ.

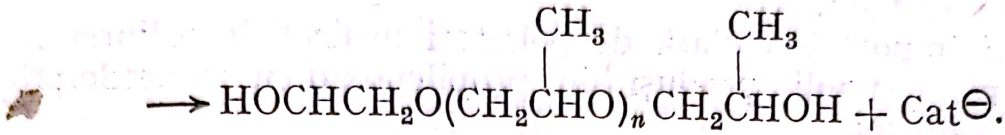
Polieterii pentru poliuretani se fabrică prin reacția dintre alchilenoxizi au un inițiator avînd 2 sau mai mulți hidrogeni activi în prezența unui catalizator acid sau bazic.

Poli(oxietilen) glicolii obținuți din etilenoxid cu apă, etilen sau dietilenglicol în prezență de NaOH sînt rar folosiți în producerea poliuretanilor din cauza solubilității lor în apă.

Poli(oxi propilen) glicolii se obțin prin adiția propilenoxidului la propilen sau dipropilenglicol (inițiator) în prezența unui catalizator bazic. Acesta acționînd asupra inițiatorului formează un anion care atacă propilenoxidul.







Polimerul se formează prin atacuri succesive ale monomerului de anionii care rezultă din deschiderea inelului epoxidic. Oprirea polimerizării se face prin dezactivarea de un proton.

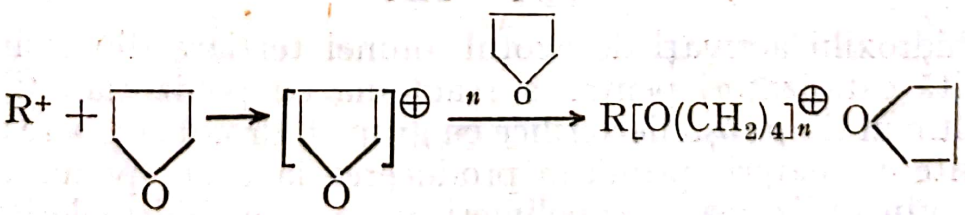
Deși prin acest mecanism de reacție se formează numai hidroxili terminali secundari s-a constat că 5—10 % din totalul hidroxililor sînt primari. Deasemenea prin rearanjarea propilenoxidului în alcoolalilic se obține și o oarecare proporție de monohidroxipolieteri nesaturați [63, 74] mai ales cînd reacția are loc la temperaturi mai ridicate și cînd se realizează poliglicoli cu mase moleculare mai mari.

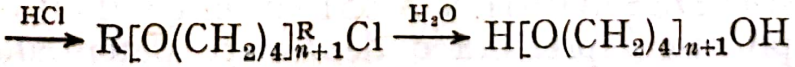
Copolimeri ai etilen și propilenoxidului de tipul $HO(CH_2CH_2O)_a(CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO)_b(CH_2CH_2O)_cH$ se obțin prin reacția dintre o polioxipropilenă homopolimer (obținută din propilenglicol și apă plus un catalizator bazic) cu etilenoxid.

În afară de bloc copolimeri ca acela descris se pot obține copolimeri și reacționînd amestecul de etilen și propilenoxid a diolilalifatici (ex. propilenglicol) în prezența unui catalizator bazic, așezarea elementelor de etilenoxid și propilenoxid fixîndu-se în acest caz întîmplător.

Poli(oxitetrametilen) glicolii se produc prin polimerizarea tetrahidrofuranului în prezența acizilor Lewis (ex, BF_3, $SnCl_4$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, PF_5 și SO_2Cl_2).

Este probabilă [74] formarea intermediară a unui ion oxonium și apoi ruperea inelului tetrahidrofuranului pentru a da un ion carbonium care deschide următorul inel de tetrahidrofuran.





S-au realizat și copolimeri ai alchilenoxizilor cu tetrahidrofuranul. Se obțin și polieteri cade exemplu [63]: $HOCH_2CH_2S$-$(CH_2CH_2OCH_2-CH_2-S)_4$ CH_2CH_2OH din tiodiglicol cu polioli în cataliză acidă.

Se mai citează poli (oxibutilen) glicoli și polieteri conținînd atomi de azot (de exemplu bloc copolimeri tetratuncționali etilen-propilenoxid inițiați cu etilendiamină).

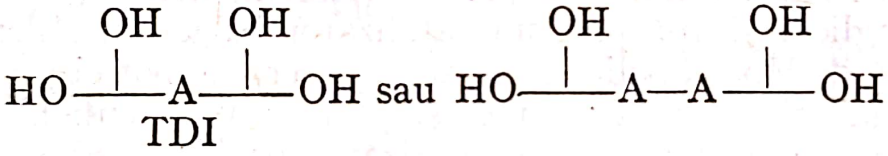
Cea mai importaută clasă de polieteri utilizați în poliuretani sînt poli (oxipropilen) triolii produși din propilenoxid cu trimetilolpropan, glicerină, hexantriol.

Polieterii sînt utilizați în primul rînd pentru producerea spumelor elastice, dure și semidure. La producerea lacurilor se folosesc unii polieteri ca DESMOPHEN 1.600 (polieter liniar cu 3,4 % grupe OH) și 1.900 U (tot polieter liniar cu 1,7 % grupe OH) ambele utilizate în lacuri cu un component; DESMOPHEN 550 U (polieter ramificat cu 11,5% grupe OH) pentru vopsele anticorozive, DALTOLAC 2190 (indice hidroxil 228 mg KOH/g) [76].

DESMOPHEN 1150 este un poliol ramificat conținînd concomitent grupe eterice și esterice avînd un conținut de 5 % grupe OH utilizat în vopsele fără solvenți pentru beton și oțel dînd pelicule cu o duritate crescută dar foarte elastice [81].

Din polieteri și poliizocianați se pot prepara prepolimeri cu grupe hidroxilice terminale. Aceștia pot fi de două tipuri [63] neturi sau bazici.

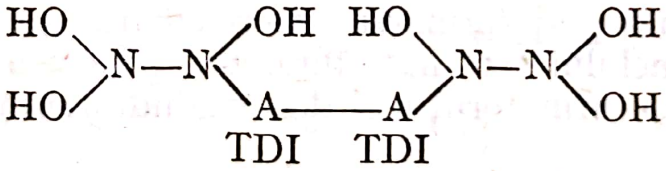
Prepolimerii neutri de tipul



$NCO/OH = 0,33$ $NCO/OH = 0,50$

necesită a fi activați cu catalizatori pentru a fi utilizați în vopsele poliuretanice.

Prepolimerii bazici de tipul:



care au hidroxilii activați de azotul aminei terțiare din compoziția sa nu necesită catalizatori pentru a reacționa cu poliizocianații.

În ultimul timp rășinile acrilice cu grupe hidroxilice libere au început a fi folosite ca materie primă în producerea lacurilor poliuretanice. Ele se obțin prin utilizarea la copolimerizare a unui hidroxiletilacrilat sau metacrilat. Astfel DESMOPHEN A 151 cu un conținut de 1,3 % grupe OH. Aceste produse reprezintă o dezvoltare potențială pentru acest

Scanned with OKEN Scanner

sector datorită culorii lor mai deschise și mai stabile, și a luciului crescut. În țara noastră se fabrică ROMACRIL TRHI utilizat în acest scop (anexa 11).

În unele cazuri se pot folosi și produse naturale ca surse de grupe hidroxilice. Dintre acestea cel mai cunoscut și utilizat este uleiul de ricin.

Uleiul de ricin este un amestec de circa 70 % gliceriltriricinoleat și 30 % glicerildiricinoletil monooleat sau monolinoleat cu urme de esteri ai acizilor stearici și dihidroxistearic.

Acidul ricinoleic:

$$CH_3—(CH_2)_5—CHOH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$$

conține o grupă hidroxilică care poate reacționa cu izocianații.

Uleiul de ricin se comportă, dat fiind compoziția sa, mai mult ca un produs trifuncțional decît difuncțional dînd polimeri mai bine reticulați cu o rezistență superioară la apă dar și cu o bună flexibilitate. Dat fiind poziția grupei hidroxilice reacția sa cu poliizocianații este destul de lentă și cere uneori căldură pentru completarea ei.

8.1.3. REACȚII DE FORMARE ALE POLIURETANILOR

Reacțiile principale ale izocianaților sînt:

cu alcooli: $RNCO + R'OH \longrightarrow R'—\underset{\underset{O}{\|}}{O}C—\underset{\underset{H}{|}}{N}—R$ (uretan)

cu apa: $RNCO + H_2O \longrightarrow \underset{\text{(acid carbamic)}}{RNHCOOH} \longrightarrow RNH_2 + CO_2$

iar: $RNCO + RNH_2 \longrightarrow R—NH—CO—NH—R$ (uree substituită)

cu carboxili:

$$RNCO + R'COOH \longrightarrow R—\underset{\underset{H}{|}}{N}—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R' + CO_2$$ (amidă)

reticulare:

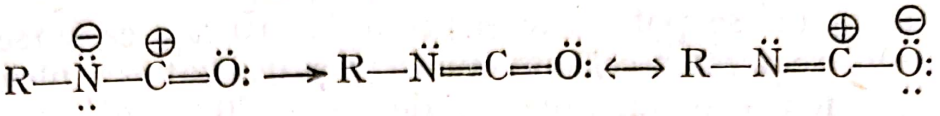
$$—NH—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O— + —NCO \longrightarrow —\underset{\underset{CO—NH—}{|}}{N}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—$$

uretan — alozanat

$$—NH—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—NH— + —NCO \longrightarrow —\underset{\underset{CO—NH—}{|}}{N}—CO—NH—$$

biuret

Gruparea izocianat din cauza distribuției electronilor este electrofilă — acceptă electronii. Pozițiile posibile ale electronilor sînt



Cea mai slabă încărcare de electroni este pe atomul de carbon iar cea mai concentrată tinde să fie pe oxigen.

Reactivitatea grupei izocianat este influențată de natura substituenților legați de atomul de azot. Dacă grupul este alchil încărcarea pozitivă de pe carbon scade și deci reactivitatea izocianatului scade și ea. Un substituent aromatic crește natura electrofilă și deci reactivitatea izocianatului.

Astfel vitezele relative de reacție a toluilen, xilen și hexametilendiizocianatului sînt 355—23,2—1, cu un poli (oxipropilen) triol la 70°C.

Reactivitatea compușilor cu un hidrogen activ cu izocianații scade în ordinea: amină alifatică, amină aromată, derivat alifatic de uree, alcoolalifatic primar, alcool alifatic secundar, apă, fenol, derivat aromatic de uree.

Catalizatori ai acestor reacții sînt în primul rînd aminele terțiare și apoi derivații metalici (mai ales cei din Sn și Pb).

Metalele sînt sub formă de săruri organice catalizatori efectiv utilizați în producerea peliculelor poliuretanice. În tabelul 8.2 este dată influența lor.

Tabelul 8.2. **Reactivitatea unui polioxipropilentriol cu diferiți poliizocianați și catalizatori [63]**

Catalizator	Temperatura de gelifiere la 70°C, minim		
	TDI	XDI	HDI
Fără	peste 240	peste 240	peste 240
Trietilamină	120	peste 240	peste 240
Octoat Sn	4	3	4
Dibutil Sn dioctoat	6	3	3
Octoat Pb (24% Pb))	2	1	2
Oleat K	10	8	3
Nitrat Bi	1	0,5	0,5
Tetraoctiltitanat	5	2	2
Clorură staniu	3	0,5	0,5
Clorură ferică	6	0,5	0,5
Octoat Fe (6% Fe)	16	5	4
Octoat Co (6% Co)	12	4	4
Naftenat de Zn (14,5% Zn)	60	6	10
Sb_2Cl_3	13	3	6

Scanned with OKEN Scanner

Catalizatorii pot fi împărțiți în trei grupe de activitate specifică. În prima grupă sînt aminele terțiare care cresc moderat viteza de reacție a izocianaților aromatici și alifatici fără a modifica raportul reactivității lor fără catalizator.

Al doilea grup este format din bismut, staniu, plumb care sînt cei mai activi ca efect dar activează mai mult izocianații alifatici decît pe cei aromatici. Izocianații alifatici care au o reactivitate scăzută prin cataliză ajung la nivelul reactivității celor aromatici. A treia grupă este formată din zinc, cobalt, fier, Sn (stanic), stibiu care activează izocianații alifatici atît de mult încît devin mai reactivi decît cei aromatici.

Blocarea izocianaților este o reacție de echilibru.

$$R—N{=}C{=}O + HO—R' \longleftrightarrow R—NH—CO—O—R'$$

La temperaturi ridicate reacția predomină de la dreapta spre stînga. Termostabilitatea izocianaților blocați este următoarea:

aril—NH —COO—aril	120°C
n alchil—N —COO—aril	180°C
aril —NH —COO—alchil	200°C
n alchil—NH —COO—alchil	250°C

În tabelul 8.3 sînt date temperaturile de descompunere ale hexametilendiizocianatului blocat cu diferiți produși [63].

Mecanismul disocierii uretanilor se datorește caracterului amfoter al acestora, acționînd fie ca acid fie ca bază față de moleculele solventului în care este suspendat.

Tabelul 8.3. **Temperatura de descompunere a unor produse de blocare ale hexametilendiizocianatului** [63]

Agent de blocare	Formulă	Temperatura de descompunere, °C
Fenol	C_6H_5OH	160
m-Nitrofenol	*m*-NO_2 C_6H_4OH	130
p-Clorfenol	*p*-Cl. C_6H_4OH	130
Catechol	1,2—$(C_6H_4)(OH)_2$	160
Acid cianhidric	HCN	120—130
Malonat etil	$C_2H_5OOCCH_2COOC_2H_5$	130—140
Acetilacetonă	$CH_3COCH_2COCH_3$	140—150
Acetoacetiletil	$C_2H_5—OCOCH_2COCH_3$	140—150
Caprolactană	(CH_2) CONH	160
Izooctilfenol	*p*-$(CH_3)_2(CH_2)_6$ $(_6H_4OH)$	180
a-Pirolidonă	$(CH_2)_3$ CONH	>180

Scanned with OKEN Scanner

Izocianații blocați sînt folosiți la obținerea unor lacuri sau vopsele într-un singur component cu uscare la cald utilizate mai ales în scopuri electroizolante (lacuri pentru sîrmă, lacuri pentru impregnarea țesăturii de sticlă utilizată la izolarea cablurilor electrice) (fig. 8.1) precum și pen-

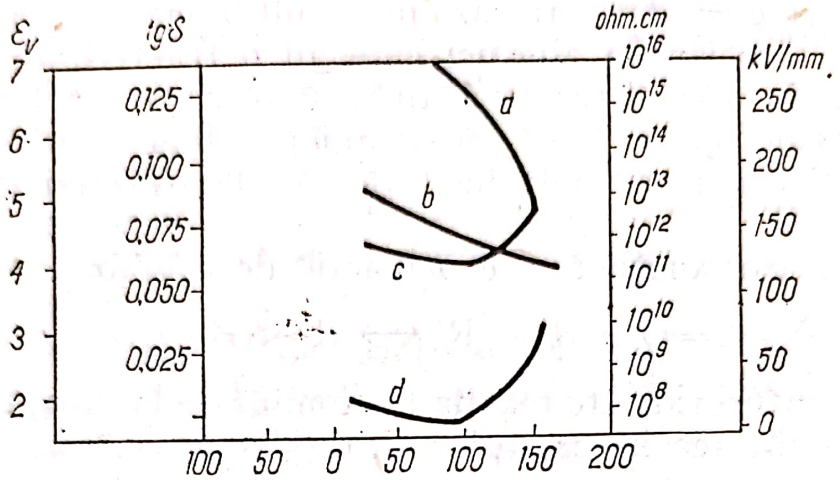


Fig. 8.1. Variația caracteristicilor electrice ale unui lac pe bază de izocianat blocat:
a — capacitatea dielectrică kV/mm; *b* — rezistivitate ohm.cm; *c* — constantă dielectrică δ*d* — tg.

tru lăcuirea obiectelor de cauciuc (galoși) și a metalului (interiorul butoiaelor etc.) [76].

Lacurile pentru sîrmă se usucă în cuptoare orizontale la 350—380°C în 20—30 s depinzînd de diametrul sîrmei și lungimea cuptorului. Sîrmele respective pot fi utilizate la temperaturi de 130—150°C.

Tot din categoria lacurilor într-un singur component fac parte și acelea care folosesc alchidele uretanizate sau uleiurile uretanizate.

Dat fiind structura și comportarea lor uleiurile uretanizate pot fi considerate ca rășini alchidice cu uscare la aer în care în loc de anhidridă ftalică și o parte din poliol se folosește izocianatul.

Uleiurile uretanizate se fabrică din uleiurile sicative printr-o transesterificare, amestecul de mono și digliceride format fiind apoi reacționat cu toluilenizocianat.

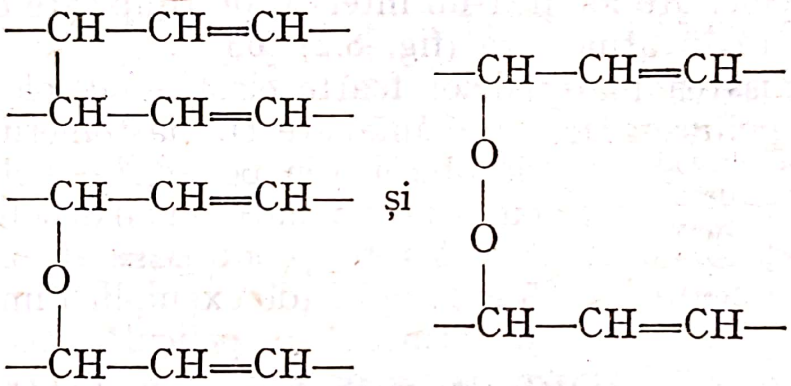
Transesterificarea se face cu glicerină, trimetilolpropan, pentaeritrită, hexantriol sau chiar polieter-polioli (masă moleculară sub 1000) Apoi

$$2\,\begin{array}{l}CH_2OH\\|\\CHO—COR\\|\\CH_2OCOR\end{array} + R(NCO)_2 \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2OCONH—R—NCOO—CH_2\\|\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad|\\CHOCOR\qquad\qquad\qquad\quad CHOCOR\\|\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad|\\CH_2OCOR\qquad\qquad\qquad\quad CH_2OCOR\end{array}$$

Produsul se fabrică la fel ca rășinile alchidice cu un exces de hidroxili pentru a evita gelifierea. Viteza de reacție —NCO cu —OH din digliceridă este mai mare decît aceea a reacției care are loc la sinteza rășinii alchidice respectiv —COOH cu —OH. Produsul pe bază de uleiuri uretanizate formează peliculă prin același sistem ca uleiurile sicative sau rășinile alchidice grase deci printr-un mecanism de oxido-polimerizare în prezența unor catalizatori (de ex. naftenații de Co, Pb și Mn).

Acidul linoleic conține nesaturare conjugată la atomii de carbon 9—10 și 12—13 iar acidul linolenic la 9—10; 12—13 și 15—16. La atomii de carbon vecini acestor poziții care sînt activi se formează hidroperoxizi, au loc izomerizări care formează legături duble conjugate și legarea lanțurilor acizilor grași direct sau prin intermediul unuia sau a doi atomi de oxigen.

În pelicule au fost indentificate toate aceste tipuri de legături:



Uleiurile uretanizate prezintă față de rășinile alchidice o uscare mai rapidă, uscare și la temperaturi scăzute, rezistență la apă mai bună, luciu mai bun dar și o tendință mai pronunțată de îngălbenire în timp și o rezistență mai slabă la îmbătrînire în climat tropical uscat.

Uleiurile vegetale care se folosesc la producerea uleiurilor uretanizate sînt uleiul de in, uleiul de in polimerizat, uleiul de soia.

În tabelul 8.4 sînt date proprietățile comparative ale peliculelor de uleiuri uretanizate cu peliculele altor produse.

Vopselele poliuretanice într-un component care formează peliculă prin reacția cu umiditatea din atmosferă conțin polimeri cu grupe terminale NCO obținute fie prin reacția unor prepolimeri cu grupe terminale OH cu diizocianat la raportul NCO/OH = 2:1 sau a unor dioli, trioli sau tetroli cu diizocianați la un raport NCO/OH = 1,8—1,2:1.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 8.4. **Compararea peliculelor obținute din uleiuri uretanizate cu alte materiale peliculogene.**

Caracteristici	Ulei uretanizat pe bază de		Rășină alchidică	Rășină epoxipoli-amide	Firnis de ulei slab
	ulei soia	ulei in			
Timp uscare	15—30 minute		8 ore	6 ore	16 ore
Duritate creion					
după 1 zi	2 B	2 B	3 B	4 B	2 B
după 7 zile	2 H	2 H	2 B	2 H	HB
după 30 zile	3 H	3 H	2 H	4 H	2 H
Rezistență abraziune (mg pierdere după 1000 cicluri)	35—45	40—50	50—70	50—60	45—50
Rezistență la intemperii naturale	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună
Rezistență la climat tropical uscat (6 luni)	f. bună	excel.	slabă	bună	medie
Rezistență NaOH 6%	bună	bună	slabă	bună	slabă

Formarea peliculei are loc într-un interval de timp care depinde de umiditatea existentă în atmosferă (fig. 8.2) [63].

Pentru finisarea materialelor foarte elastice se folosesc în ultimul timp produse poliuretanice asemănătoare cu elastomerii. Ele se obțin, de obicei, din polieteri — poliesteri hidrofili cu poliizocianați și polialcooli sau poliamine.

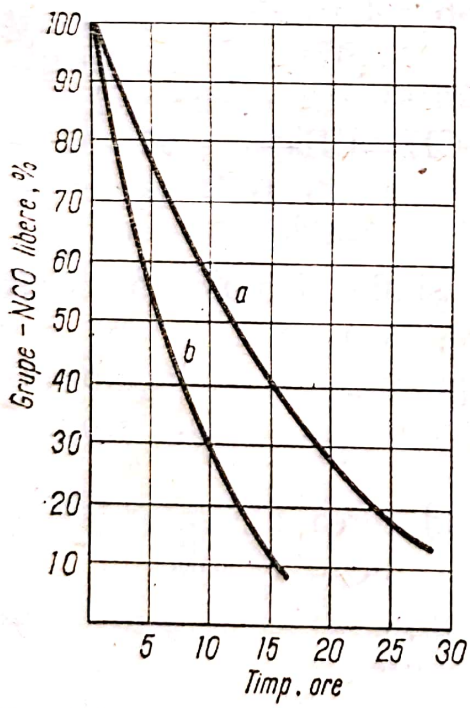


Fig. 8.2. Influența umidității din atmosferă asupra uscării peliculei (scăderea grupelor NCO libere):

a — 20% umiditate; *b* — 34% umiditate relativă a aerului a 30°C.

Aceste produse se dizolvă în solvenți higroscopici (de exemplu dimetilformamida) și formează o peliculă sau un strat prin evaporarea sau mai degrabă eliminarea acestui solvent în atmosferă umedă.

Poliuretanul utilizat în aceste lacuri este reticulat pînă la un asemenea grad încît încă este solubil în anumite amestecuri de solvenți.

În ultimii ani poliizocianații sînt folosiți pentru îmbunătățirea reticulării unor pelicule și deci a caracteristicilor acestora. În această categorie de produse intră lacurile pe bază de rășini vinilice conținînd grupe hidroxilice, rășini alchidice acrilate, rășini acrilice cu grupe hidroxilice libere, rășini alchidice modificate, rășini epoxi întărite cu poliamine sau poliamide, rășinile poliesterice nesaturate (pentru înlăturarea utilizării parafinei care avea drept scop împiedicarea

Scanned with OKEN Scanner

înhibării copolimerizării cu stirenul de către aer), policloroprenul, gudroanele de huilă (care conțin fenoli) (tabelul 8.5) [69, 86].

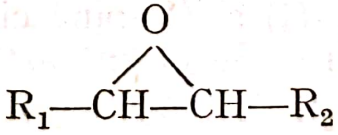
Tabelul 8.5. **Utilizarea poliizocianaților cu adaosuri pentru îmbunătățirea caracteristicilor peliculelor obținute din diferite rășini sintetice**

Liant	Tip de izocianat	% față de liant solid	Efecte și domenii de utilizare
Alchid	Aduct TDI-TMP	2—4	Grăbește uscarea. Grunduri anticorozive. Lac pentru lemn
Alchid acrilat	Aduct TDI—TMP Trimer HDI	1—3	Grăbește uscarea și crește duritatea. Emailuri pentru metal.
Acrilat	Trimer HDI	2—4	Crește rezistența la intemperii. Vopsele metalizate
Epoxi poliamine	Aduct TDI—TMP	1—3	Crește rezistența la agenți chimici. Vopsele pentru rezervoare de metal
Poliesteri nesaturați	Aduct TDI	0,1—0,5	Lacuri pentru mobilă
Gudron	Aduct TDI—TMP	5—20	Vopsele anticorozive
Policloropren	Aduct TDI—TMP	1—5	Crește rezistența la apă Lacuri de protecție Crește rezistența la solvent
Copolimer vinilic	Pentamer TDI	1—5	Crește aderența la metal Grunduri pentru nave

8.2. RĂȘINI EPOXIDICE

Termenul de epoxi se aplică unei grupări chimice care conține un atom de oxigen legat de doi atomi de carbon uniți între ei și pe altă cale.

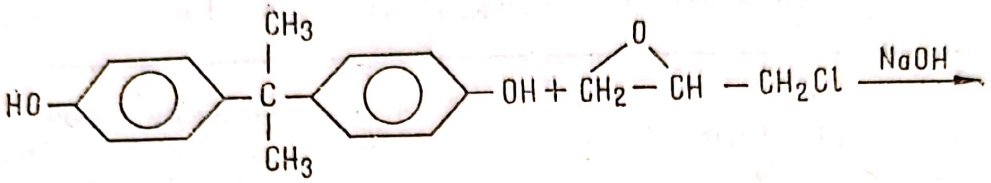
Rășinile epoxidice sînt acele produse macromoleculare care conțin una sau mai multe grupări α-epoxi (1,2-epoxi).

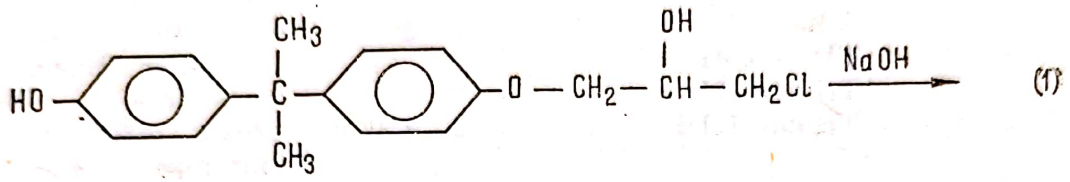


Principalele rășini epoxidice conțin gruparea glicidil C$_2$—CH—CH$_2$— legată, de obicei, cu structuri conținînd bisfenol *A*, ele reprezentînd peste 90% din producția mondială a acestor tipuri de rășini.

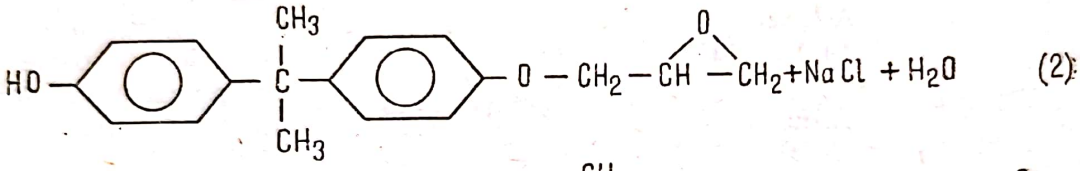
În afară de producerea de lacuri și vopsele, aceste rășini se mai folosesc în industria electrotehnică, în protecții anticorozive, adezivi etc.

Eterii glicidici ai bisfenolului *A*. Primele tipuri de rășini epoxidice fabricate au fost produsele de reacție ale epiclorhidrinei și bisfenolului *A* în prezența unui hidroxid alcalin:



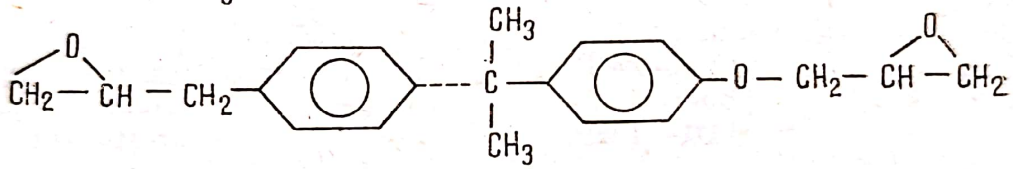


(1)

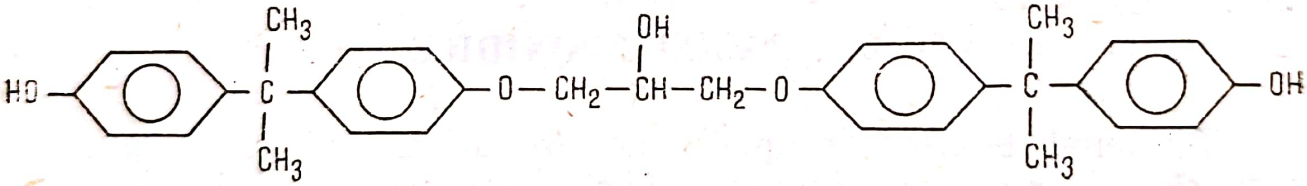


(2)

sau

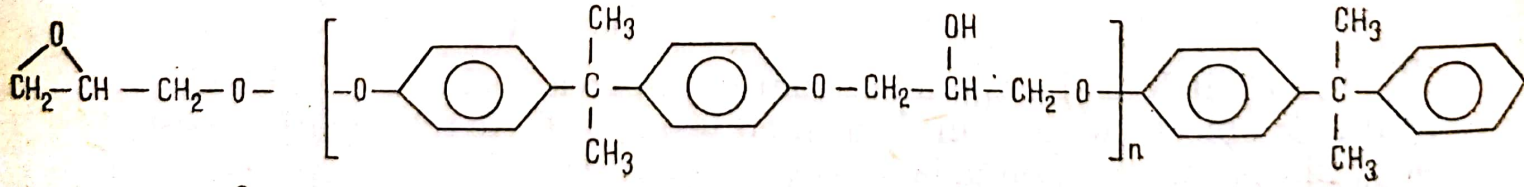


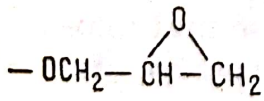
Acest eter glicidic reacționează în continuare cu altă moleculă de bisfenol *A* în prezența NaOH dînd:



(3)

Bisfenolul *A* și epiclorhidrina reacționează în continuare în eterii glicidici conform reacțiilor (1) și (3) pînă cînd nu mai sînt disponibile grupe fenolice sau epoxidice. Se obține astfel un produs cu structura următoare:





în care *n* poate varia între 0 și 15.

Scanned with OKEN Scanner

În sinteza rășinilor epoxidice, principalul agent de epoxidare utilizat este epiclorhidrina.

Lungimea moleculei, respectiv valoarea lui n depinde de raportul epiclorhidrinei/bisfenol și hidroxid alcalin/epiclorhidrină. Produsele avînd $n < 1$ sînt lichide la temperatura obișnuită, cele cu $n \geqslant 1$ sînt solide cu punct de topire mai scăzut sau mai ridicat (tabelul 8.6).

Tabelul 8.6. **Efectul condițiilor de reacție asupra masei moleculare a rășinii epoxidice** [62]

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Raport molecular epiclorhidrină/bisfenol	1,2	1,25	1,33	1,4	2,0
Raport molecular NaOH/epiclorhidrină	1,3	1,3	1,3	1,3	1,1
Temperatură de înmuiere a rășinii °C	112	100	90	84	43
Masă moleculară medie	1420	1133	802	791	451
Grupe epoxi la o moleculă	1,21	1,32	1,10	1,34	1,39
Echivalent epoxi	1176	862	730	592	314

Rășina lichidă cea mai utilizată este de fapt un eter diglicidilic al bisfenolului *A* cu o masă molară de circa 380 și se fabrică încălzind o soluție de bisfenol (1,5 mol) în epiclorhidrină (15 mol) la reflux (112—119°C). În acest amestec se introduce treptat soluția de NaOH (3,0 mol). După terminarea reacției se distilă epiclorhidrina nereactată și se separă sarea diluînd rășina cu toluen, filtrînd, spălînd cu toluen. Separarea toluenului se face prin distilare sub vid.

În literatură [62] sînt descrise numeroase variante ale acestor sinteze ca de exemplu sinteza continuă, distilarea azeotropă a excesului de epilcorhidrină, utilizarea altor solvenți sau amestecuri de solvenți pentru facilitarea eliminării NaCl format, utilizarea catalizatorului sub formă de pulbere [61].

Fabricarea rășinilor cu masă moleculară mai mare se face [62] introducînd în soluția alcalină de bisfenol la 50°C, epiclorhidrina. Din cauza exotermicității reacției temperatura crește la 115°C. Se decantează soluția de sare, se spală rășina cu apă caldă și se usucă rășina care în stare topită este turnată în ambalaje sau obținută sub formă de solzi.

Pentru ușurarea operației de spălare se pot utiliza solvenți organici, iar urmele de apă se pot îndepărta prin stripare cu solvenți.

Sinteza rășinilor epoxidice cu masă molară ridicată (cu punct de topire > 80°C) se face pornind de la o rășină cu punct de topire scăzut care este reacționată la o temperatură de pînă la 200°C cu un exces de bisfenol. Reacția are loc în prezența unor urme de NaOH,LiOH sau alte

Scanned with OKEN Scanner

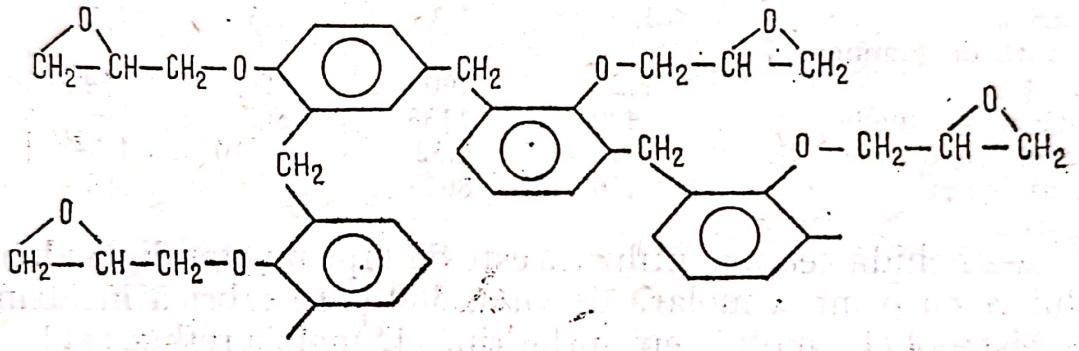
săruri de litiu. Se elimină astfel dificultatea spălării acestor rășini de NaCl și alte substanțe secundare.

Pentru îmbunătățirea culorii rășinii se indică utilizarea unor adaosuri mici de săruri de Sn sau Fe bivalent.

Dacă se utilizează un raport echimolecular de epiclorhidrină și bisfenol *A* se pot obține rășini cu mase molare foarte ridicate.

Proprietățile acestor rășini variază în funcție de masa lor molară sau prin utilizarea unui alt tip de bisfenol pentru a obține copolimeri alternați. Pînă la mase molare de 70 000 rășinile fenoxi sînt liniare și neramificate.

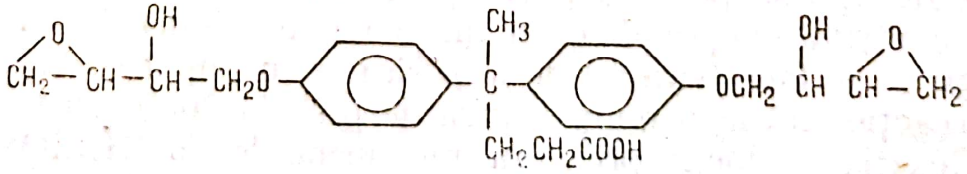
Eterii glicidilici ai rășinilor tip novolac. Eterii glicidilici ai rășinilor fenolice tip novolac prin reacție cu epiclorhidrina dau rășini epoxidice cu structuri;



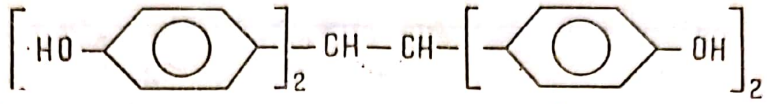
Novolacul se obține prin reacția în mediu acid între 2 moli de fenol și 1 mol formaldehidă. Se mai citează eteri glicidici ai novolacurilor produse din fenoli alchilsubstituiți sau din fenoli clorurați. Numărul de grupe glicidice care se introduc în rășină depinde de numărul de hidroxili fenolici ai novolacului și de proporția în care aceștia sînt epoxidați.

Eteri glicidici ai altor compuși aromatici. Se mai cunosc eterii glicidilici ai rezorcinei, hidrochinonei clorurate, fluoroglucinei, saligeninei [62].

În afară de bisfenolul *A* o serie întreagă de alți bisfenoli pot da rășini epoxidice. Astfel se citează bisfenolii obținuți din diclorură de *p*-xilen și bisfenol *A*, fenol și divinil benzen etc. De asemenea, se pot folosi și bisfenolii substituiți ca bisfenolii halogenați. Tetrabrom și tetraclorbisfenolul *A* care dau rășini cu rezistență sporită la foc. Acidul difenolic (bisfenolul conținînd grupe carbixilice) dă o rășină:



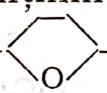
Fenolii tri și tetranucleari au fost utilizați la producerea rășinilor epoxidice astfel tetra (*p*-hidroxifenil) etan:

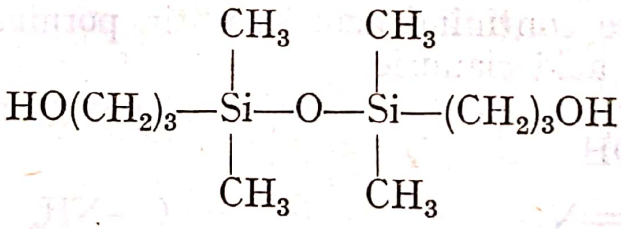


sau produsul de reacție a doi moli de acid difenolic.

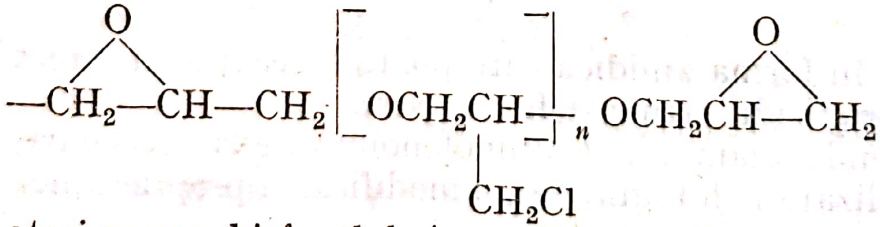
Eterii glicidici ai poliolilor alifatici. Și poliolii alifatici pot produce eteri glicidici. În acest caz formarea rășinii are loc în două faze. În prima fază epiclorhidrina și poliolii reacționează în prezența unui acid Lewis. Un acid Lewis este un compus conținînd poziții libere orbitale în orbita exterioară a unuia din atomii săi. Aceștia sînt atrași astfel spre locuri cu o densitate electronică crescută. Astfel de produse sînt triflorura de bor BF_3, clorura de aluminiu $AlCl_3$ clorura ferică $FeCl_3$.

Produsul intermediar obținut este dehidrohalogenat cu aluminat de sodiu în prezența unui solvent nemiscibil cu apa care extrage eterul poliglicidiformat și micșorează pericolul apariției reacțiilor secundare.

Ca polioli alifatici sau cicloalifatici se pot utiliza butandiolul, bisfenolul *A* hidrogenat sau chiar polioli conținînd un inel furanic ca 2,5 bis (hidroximetil) tetrahidrofuran $HOCH_2$—  —CH_2OH sau polioli conținînd legături siloxanice ca de exemplu 1,3 bis (3-hidroxipropil) tetrametildisiloxanul



Pentru utilizări în care un conținut de clor nu deranjează s-au obținut poliepiclorhidrine ca:



în prezența unor inițiatori ca apa, bisfenolul *A* sau glicerina. Compoziția și proprietățile poliepiclorhidrinei depind de natura inițiatorului și de masa molară a produsului obținut (tabelul 8.7).

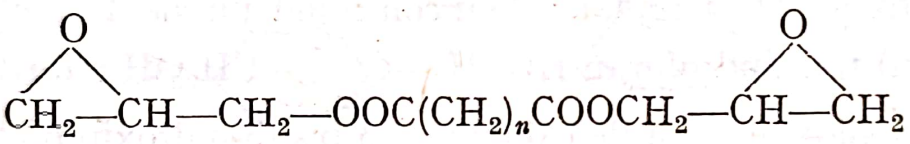
Tabelul 8.7. **Proprietățile rășinilor poliglicidil—poliepiclorhidrina** [62].

Inițiator	Masă moleculară medie	Vîscozitate, cP, la 25°C	Clor, %	Funcționalitate epoxi
Apă	405	190	27,0	1,7
Apă	608	2010	31,1	1,5
Apă	702	2900	31,9	1,8
Apă	723	3700	31,8	1,5
Apă	736	4900	32,6	1,7
Glicerină	615	120	24,0	2,4
Glicerină	740	3800	26,0	1,9

Rășinile epoxidice alifatice au vîscozități scăzute, numeroase posibilități de reacție și dau pelicule flexibile și aderente.

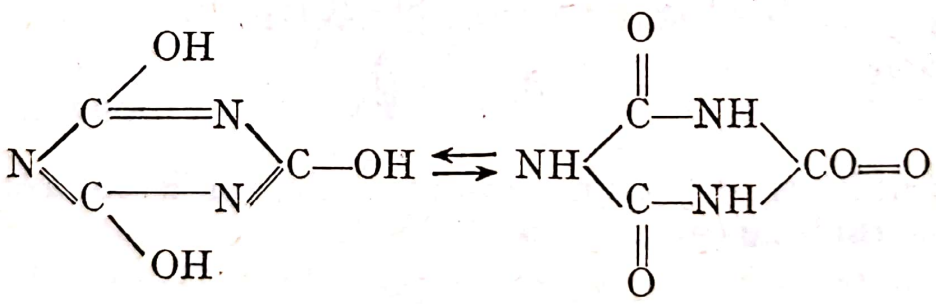
Alte rășini epoxidice glicidice. Rășinile esterglicidice se produc prin reacția epiclorhidrinei cu un acid organic sau o sare de sodiu sau potasiu a acestuia. În cazul utilizării acizilor organici se folosesc pentru cataliză hidroxid de amoniu, săruri de amine terțiare sau cuaternare.

Se obțin astfel produse ca:



unde $n = 0...8$. Se mai citează fenolftaleină epoxidată, acid tribrom hidroxibenzoic epoxidat, acizi organofosforici epoxidați etc.

Rășini epoxidice conținînd azot se obțin pornind de la amide ca sulfamidele și de la acid cianuric.



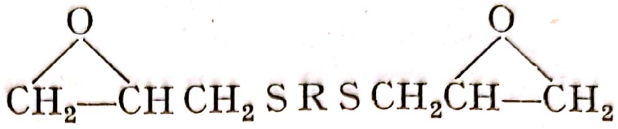
fie în forma sa acidă fie în forma amidică care poate fi reacționat direct cu epiclorhidrina dînd triglicidil cianurat fie diepoxi.

Aminele ca metafenilendiamina, *p*-aminofenolul, hexametilendiamina pot da produse utilizate în fotografie și în modificarea proprietăților suprafeței hîrtiei.

Derivații triazinelor ca metilolaminotriazină, clortriazina dau rășini epoxidice.

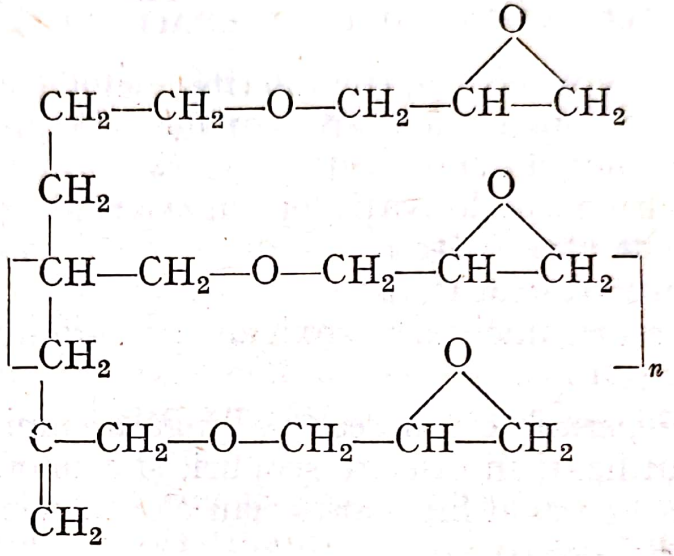
Scanned with OKEN Scanner

Mercaptanii pot da rășini de tipul



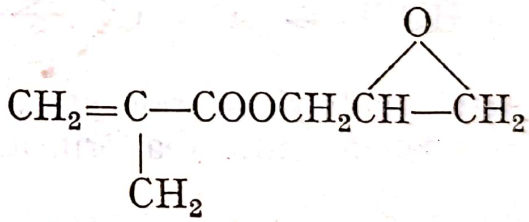
ca și unii derivați mononucleari cu siliciu sau derivați fluorurați.

Rășini epoxidice din alți monoepoxizi decît epiclorhidrina. Monoepoxizii nesaturați pot da rășini ca de exemplu polialilglicidileterul.

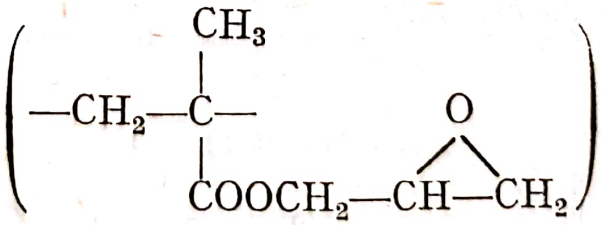


Alilglicidileterul poate fi copolimerizat cu acetat de vinil, clorură de vinil, clorură de alil, acrilonitril.

Glicidilmetacrilatul:



poate fi polimerizat ca atare pentru a produce o rășină de tipul:



sau poate fi utilizat pentru a introduce grupe epoxidice în rășinile vinilice sau acrilice. Astfel el poate fi copolimerizat cu stirenul, metacrilatul de metil, esterii acrilici sau metacrilici, acrilonitrilul, clorura de viniliden, dînd rășini termoreactive [62, 77]. Copolimerul din stiren (85 părți) și

metacrilat de glicidil (15 părți) formează prin uscare la cuptor în prezența acidului fosforic pelicule comparabile cu emailurile alchidoureice. De asemenea, copolimerul acrilat de etil/metacrilat de glicidil poate fi obținut sub formă de elastomer comparabil calitativ cu cauciucul acrilic.

Prin reacția dintre monoesteri ai acidului fosforic cu alcoolii epoxidați se obțin rășini epoxidice cu conținut de fosfor.

8.2.3. SINTEZA RĂȘINILOR EPOXIDICE PRIN EPOXIDAREA SLEFINELOR SAU DIN CLORACETILI

Olefinele pot fi epoxidate prin diferite metode ca:

— cu peracizi organici (ca atare sau formați „in situ");

— cu peracizi anorganici;

— prin halohidrine sau derivații lor (cu esteri ai acidului hipocloric, cu clor, cu clorură de cromil etc.);

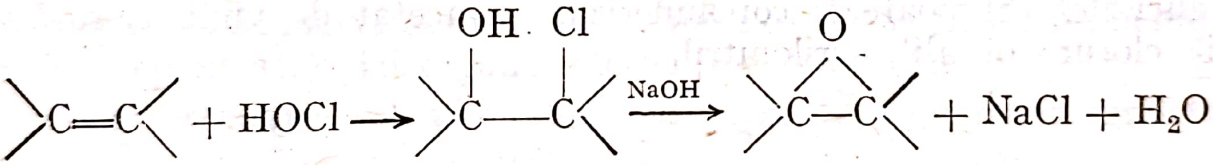
— cu apă oxigenată alcalină;

— cu reactivi anorganici (ozon, oxigen, acid cromic, permanganat);

— biologic.

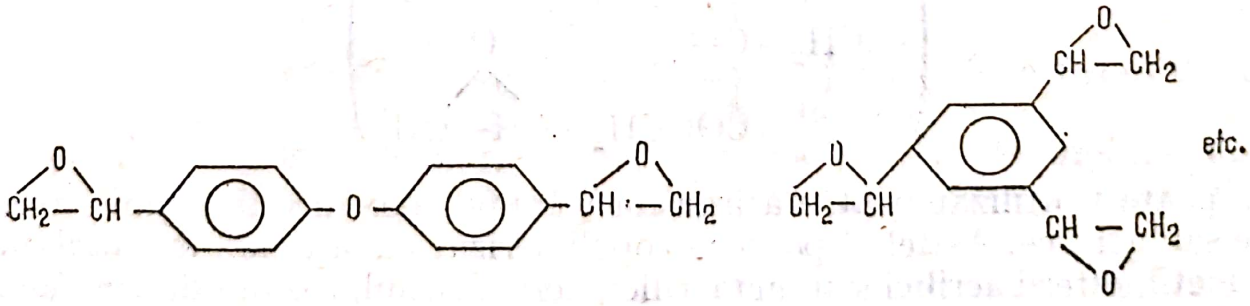
Aceste metode permit obținerea, pe lîngă a unui număr mare de produși epoxidați utilizați în diferite scopuri, și a unor rășini epoxidice.

Olefinele tratate cu acid hipocloros dau clorhidrine care în prezența NaOH sînt dehidroclorurate:



Prin această metodă se pot epoxida și produsele cu nesaturare conjugată. Se citează realizarea prin această metodă de poliesteri alifatici.

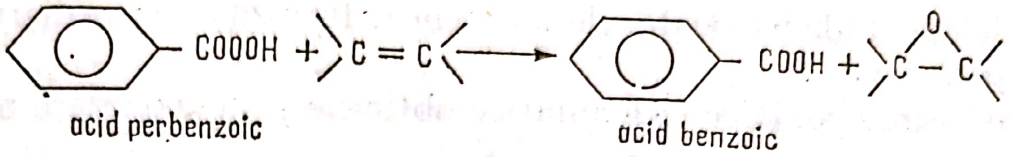
Reducerea compușilor cloroacetil conduce la clorhidrine care prin dehidroclorurare dau compuși epoxidici. Printre rășinile epoxidice produse pe această cale se citează:



Peracizii sînt foarte mult folosiți ca agenți de epoxidare.

Peracizii organici se obțin din acizi carboxilici cu apă oxigenată în prezența catalizatorilor acizi și prin îndepărtarea apei formate, din anhidride sau esteri carboxilici cu apă oxigenată sau peroxizi anorganici, din peroxizi diacilici etc.

Reacția de epoxidare este următoarea:



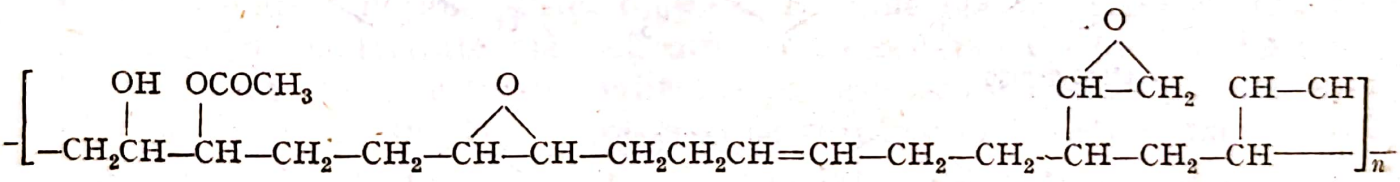
acid perbenzoic — acid benzoic

Cel mai folosit dintre peracizi este acidul peracetic obținut din acid acetic și apă oxigenată, deși impuritățile existente în acesta (apa, alcoolul, acidul acetic) reacționează cu grupele epoxidice nou formate pentru a da glicoli, eteri sau esteri.

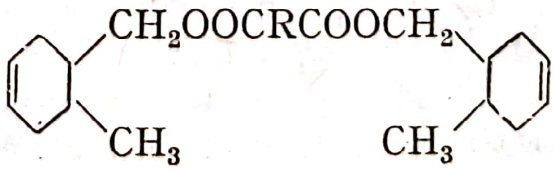
Utilizarea peracizilor obținuți „in situ" este uneori preferată folosindu-se pentru aceasta acidul peracetic, acidul *p*-nitroperbenzoic.

Prin metodele citate se pot epoxida uleiurile vegetale sau animale (de exemplu uleiul de soia, uleiul de floarea soarelui) obținîndu-se plastifianți sau stabilizatori și chiar rășini prin reacția unei părți din grupele epoxidice cu fenol sau polifenoli.

Se pot obține, de asemenea, poliesteri epoxidați care se utilizează tot ca stabilizatori și plastifianți, polieteri nesaturați, polibutadiene epoxidate ca de exemplu:



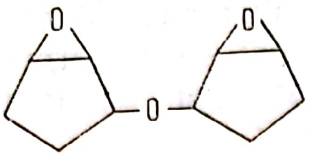
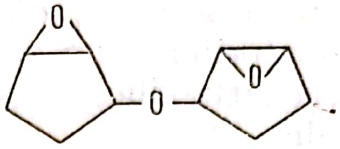
Butadiena poate fi copolimerizată cu alte molecule nesaturate (stiren, ciclopentadienă, stiren, piperilenă) și apoi epoxidată. Ea mai poate reacționa cu aldehide nesaturate dînd produse de adiție tip DIELS-ALDER ca de exemplu, din butadienă, aldehidă crotonică, acid bibazic se obține



care poate fi epoxidat.

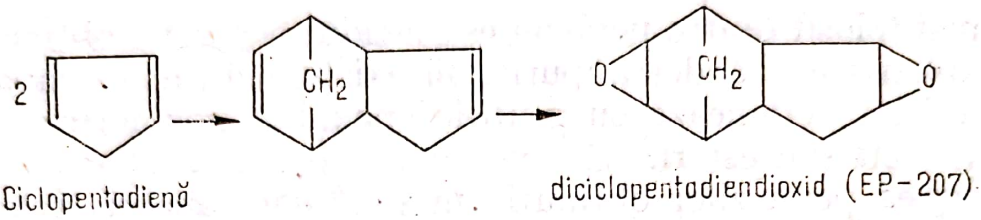
Ciclopentadiena și derivații ei pot fi folosiți la fabricarea unor rășini epoxidice ca bis (2,3-epoxiciclopentil) eterul care există fie sub formă

Scanned with OKEN Scanner

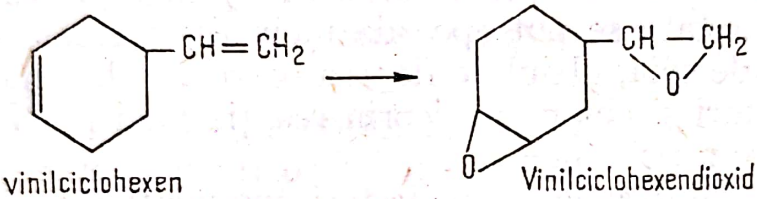
solidă  fie lichidă  care sînt folosite curent ca rășini sintetice (ERR-0300 și ERLA-0400).

Diciclopentadiena poate, de asemenea, furniza intermediari pentru rășini epoxidice.

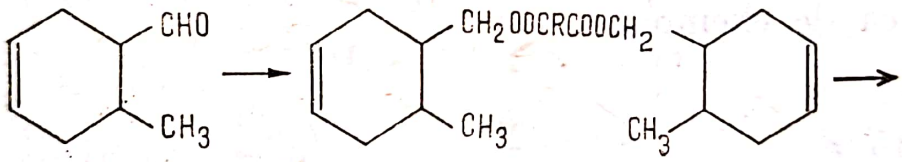
Alte rășini epoxidice cicloalifatice obținute prin epoxidare mai sînt:



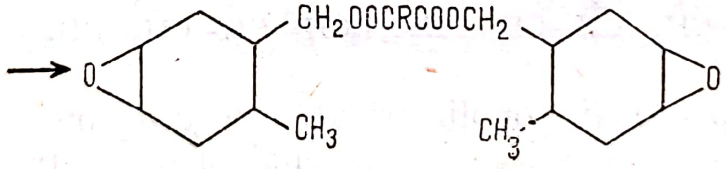
Ciclopentadienă — diciclopentadiendioxid (EP-207)



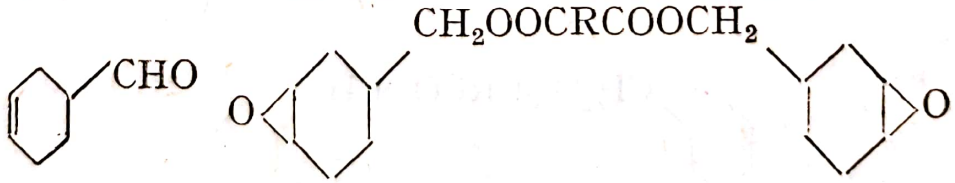
vinilciclohexen — Vinilciclohexendioxid (ERL 4206)



crotonaldehida



(ERL 4289)



tetrahidrobenzaldehida — (Araldit CY 178)

Cele mai moderne tipuri de rășini epoxidice pentru lacuri sînt cele diluabile cu apă care vor fi descrise în cadrul rășinilor sintetice solubile în apă.

Scanned with OKEN Scanner

8.2.4. PROPRIETĂȚILE RĂȘINILOR EPOXIDICE

Structura rășinilor epoxidice determină proprietățile lor fizice și chimice mai ales reactivitatea grupelor epoxidice și celorlalte grupe reactive existente în ele. Numărul și așezarea grupelor reactive determină viscozitatea rășinilor și densitatea reticulării lor și influențează stabilitatea termică, rezistența la solvenți. Viscozitatea rășinilor este importantă deoarece permite ca cu unele din ele (cu viscozitate scăzută) să se obțină lacuri și vopsele și adezivi fără ajutorul solvenților, deci produse 100 % reticulabile.

Structura rășinilor epoxidice este determinată și verificată cu ajutorul spectrelor de absorbție în infraroșu de rezonanță magnetică nucleară. Grupele epoxi absorb specific astfel:

— grupă epoxi terminală monosubstituită	11,4—12,4 μ
— grupă epoxi disubstituită (internă)	11,8—12,9 μ
— grupă epoxi trisubstituită	13,0—13,3 μ

Tipul și locul de așezare în moleculă a grupelor epoxi influențează reactivitatea rășinii și tipul de agent de întărire adecvat. Și factorii sterici influențează reactivitatea rășinii, de asemenea, și prezența altor grupe reactive în rășină.

Funcționalitatea rășinilor epoxi este dată de numărul grupelor reactive existente și diferă după agentul de întărire ales. Fiecare grupă epoxi are o funcționalitate de 1 sau 2, grupele hidroxilice de 0 sau 1, nesaturare are funcționalitatea de 0—2. Rășinile epoxidice obișnuite au, de obicei, o reactivitate mai scăzută decît cea teoretică (de ex. 1,85 în loc de 2). În afară de funcționalitatea propriu-zisă a rășinii este important de cunoscut distanța între grupele reactive care determină densitatea reticulării (înrețelării). În rășina epoxidică în care $n = 0$, grupele epoxi sînt separate prin 7 unități (considerînd inelul aromatic ca o unitate) dar în rășinile mai complexe distanța este de 30—40 unități. Spațiile mici (3—10 unități) dau pelicule rigide, cele medii (10—30 unități) dau pelicule semirigide iar spații mari (peste 30 de unități) dau structuri flexibile. Prezența inelelor aromatice conduce la scăderea flexibilității, creșterea numărului de subsituenți pe lanțul macromolecular crește permeabilitatea peliculei probabil pentru că densitatea de reticulare este mai mică (numărul de legături între lanțuri este mai scăzut pe unitatea de volum de polimer). Rășinile epoxidice alifatice sau ramificate dau mai degrabă polimerizări ciclice decît reticulări.

Rășinile epoxidice sînt fie lichide, fie solide la temperatura obișnuită. Rășinile avînd sub trei grupe epoxidice pe moleculă sînt lichide.

Scanned with OKEN Scanner

Din punctul de vedere al viscozității răşinile epoxidice alifatice au la produse comparabile valori mai scăzute decît cele aromatice. Produsele substituite au în general viscozități mai scăzute decît cele nesubstituite. Viscozitatea răşinilor lichide scade repede cu temperatura (fig. 8.3) [62].

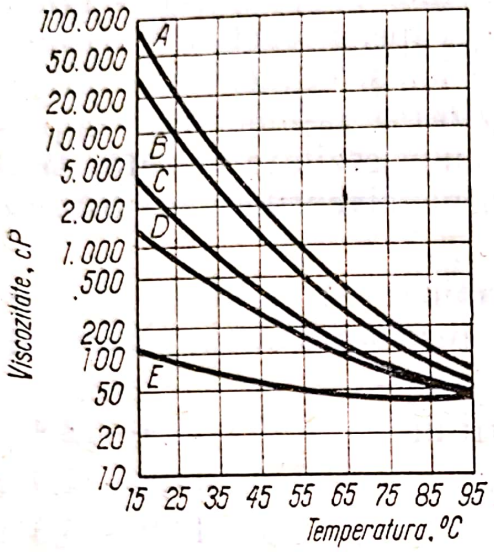


Fig. 8.3. Variația viscozității cu temperatura la diferite răşini epoxidice.

Răşinile epoxidice sînt solubile în cetone, esteri, eterialcooli, solvenți cloruraţi. În practică se folosesc amestecuri de solvenți incluzînd solvenți adevăraţi, cantităţi limitate de alcooli şi aromate care sînt numai diluanți şi servesc la corectarea viscozității soluțiilor şi la formarea unor pelicule uniforme. Cîteva din combinațiile de solvenți utilizate sînt următoarele:

a) Metilizobutilcetonă: xilen: etilglicolmonoetileter 1:1:1;

b) Xilen: diacetonalcool: metilizobutilcarbinol) alcool izopropilic 60:15:12,5:12,5; ambele pentru răşini epoxidice cu masă molară $\leqslant 900$;

c) Toluen sau xilen/etilenglicol monoetileter 1:1 pentru răşini cu masă molară între 900 şi 2 900 sau mai mare.

Răşinile epoxidice sînt compatibile cu gudronul de huilă, cu răşinile ureo-formaldehidice şi melamino-formaldehidice, răşini fenolice, acetatul de polivinil în soluție, polivinilformalul, unele răşini acrilice şi cetonice, răşini alchidice slabe nesicative.

Proprietăţile excepționale ale peliculelor de răşini epoxidice sînt date de structura lor astfel:

— rezistența la substanțe chimice este dată de existența lanțului de atom de carbon şi cu unele legături eterice;

— aderența dată de grupele hidroxilice polare;

— rezistența la temperatură şi rigiditatea dată de prezența inelelor aromatice în structură iar

— flexibilitatea este dată de distanța mare la care se găsesc grupele epoxidice şi grupele hidroxilice între ele, ceea ce dă o reticulare cu spații foarte largi.

Caracterizarea răşinilor epoxidice se face prin conținutul lor în grupe epoxidice care poate fi exprimat prin cifra epoxi (grame, grupe epoxi în 100 g răşină) sau echivalentul epoxi (cifra epoxi împărțită prin 57) sau greutatea echivalentă epoxi care reprezintă numărul de grame răşină care conține un echivalent epoxi.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietățile unor rășini epoxidice produse industriale sînt date în tabelul 8.8.

Tabelul 8.8. **Rășini epoxidice de bază**

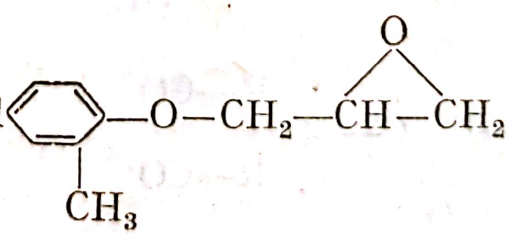
	Viscozitate la 25°C	Punct de înmuiere °C	Greutate specifică	Masă moleculară medie	Echivalent epoxi	Echivalent hidroxil
Rășini lichide	36—64		1,16	350—400	185—193	
	80—120		1,17	350—400	175—210	
	85—160		1,16	350—400	182—198	
	160—200		1,16	350—400	196—208	
	250—320		1,17	350—400	196—222	
	1250—3000		1,18	400—450	213—222	
Rășini solide	—	43	1,18	770	380—400	
		55—65	1,19	800	385—435	
		64—76	1,19	900	450—525	145
		75—85	1,2	1100	550—700	155
		95—105	1,2	1350	870—1025	175
		124—132	1,2	2625	1650—2050	200
		140—155	1,2	3875	2400—4000	220

Ele sînt fabricate la noi în țară cu denumirile comerciale Dinox și Romepox (anexa 5 și 6) iar în alte țări ca Araldite DER și DEN; Lekutherm Epi-Rez; Epotuf; Epikote, Epon și Eponol; Bakelite și Unox.

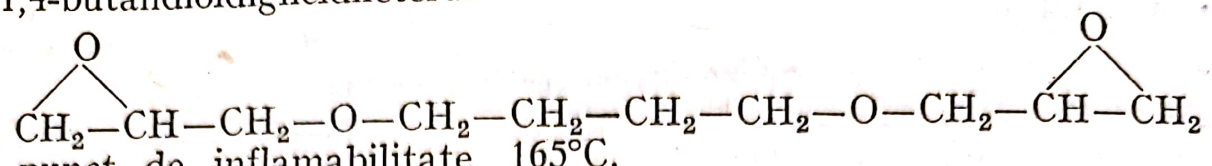
Pentru unele utilizări, viscozitatea rășinilor epoxidice lichide este prea ridicată și nu pot fi folosiți solvenți pentru diluare. În acest caz se folosesc așa-zișii solvenți sau diluanți reactivi care la formarea peliculei sau a masei finite nu se evaporă deoarece au intrat în reacție împreună cu rășinile epoxidice. Ca de exemplu:

— butilglicidileterul $C_4H_9—O—CH_2—\underset{\diagdown O \diagup}{CH}—CH_2$ cu masă moleculară 130, punct de inflamabilitate 63°C.

— fenilglicidileterul $C_6H_5—O—CH_2—\underset{\diagdown O \diagup}{CH}—CH_2$ cu punct de inflamabilitate 118°C;

— crezilglicidileterul 

și 1,4-butandioldiglicidileterul



cu punct de inflamabilitate 165°C.

Influența diluanților reactivi asupra unei rășini epoxidice cu viscozitatea 9000 cP la 25°C este dată în fig. 8.4.

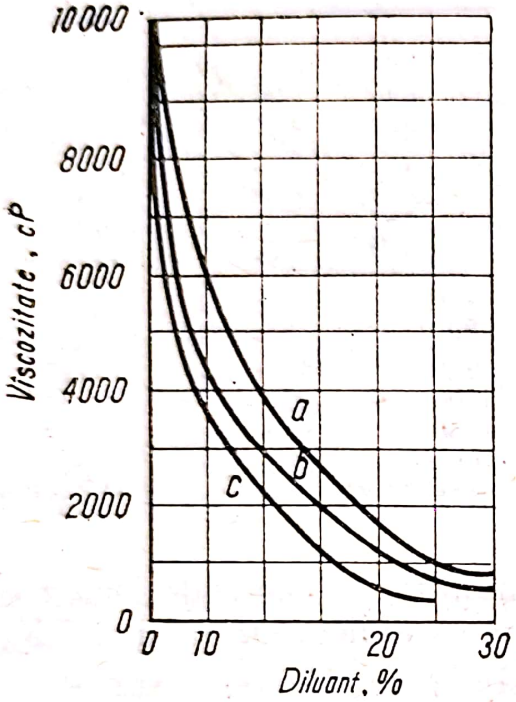


Fig. 8.4. Influența diluanților reactivi asupra unei rășini epoxidice cu viscozitatea 9 000 cP la 25°C: *a* — crezilglicidileter; *b* — 1,4 — butandiolglicidileter; *c* — butilglicidileter

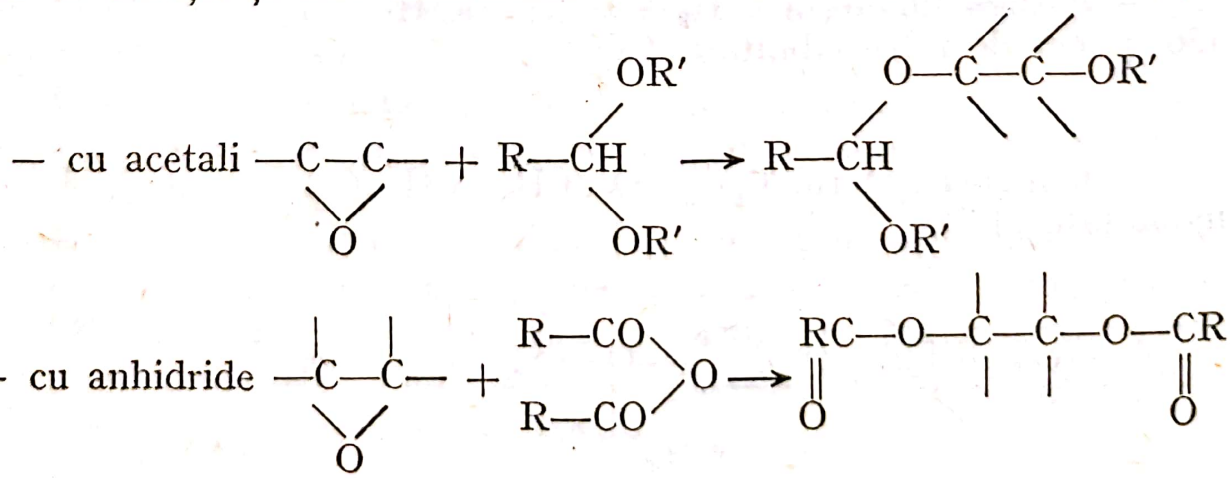
Diluanții reactivi se vînd ca atare sau încorporați în rășini. De exemplu rășina Epikote 815 este obținută din rășina Epikote 828 prin diluare cu 11 % butilglicidileter.

8.2.5. ÎNTĂRIREA RĂȘINILOR EPOXIDICE

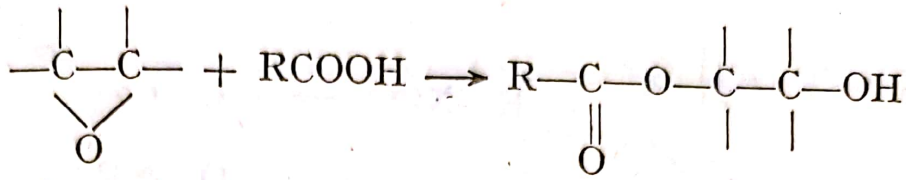
Rășinile epoxidice nu se folosesc ca atare, ele sînt de fapt produse intermediare care prin reacție cu diferite substanțe trec din starea de lichid sau solid termoplastic în mase solide termorigide. Substanțele utilizate denumite uzual agenți de întărire pot reacționa la temperatura camerei (reacții exoterme) sau prin aport de căldură; ei pot fi înglobați în lanțul polimerului sau numai să promoveze reacția.

Grupele epoxidice pot reacționa atît anionic cît și cationic.

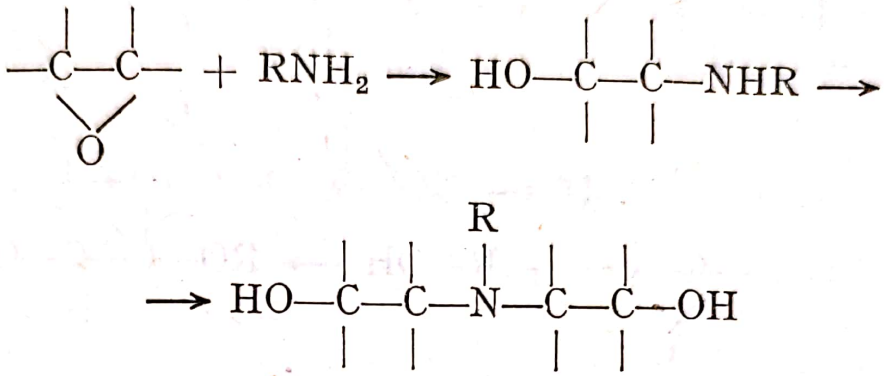
Reacțiile grupelor epoxidice depind bineînțeles de structura epoxidului, de solvenți, catalizatori, natura celuilalt rectant și de condițiile de reacție și sînt următoarele:



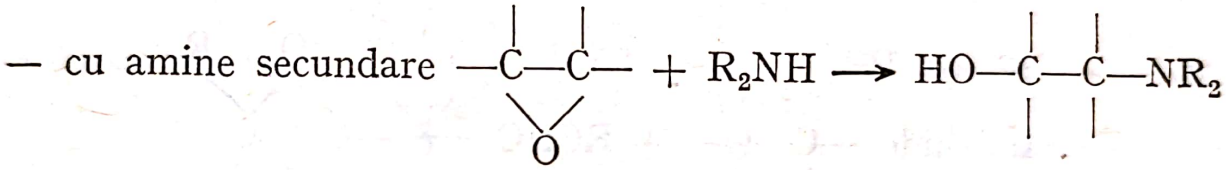
— cu acizi carboxilici



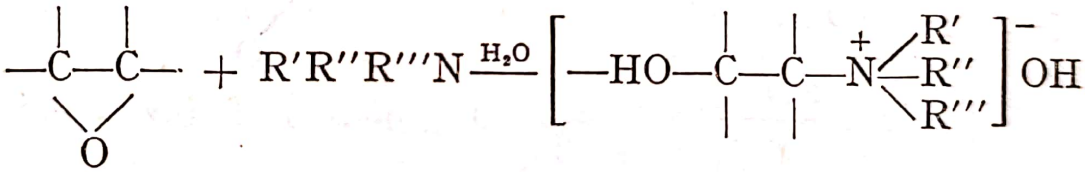
— cu amine primare



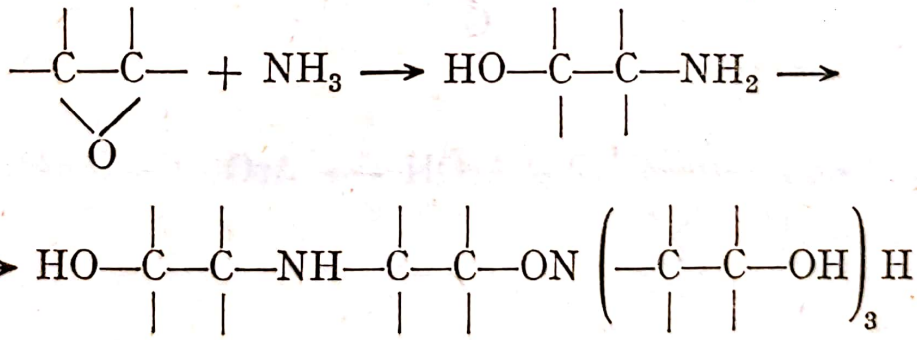
— cu amine secundare



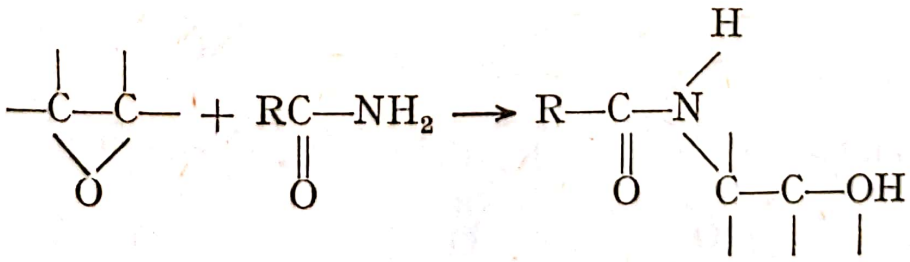
— cu amine terțiare



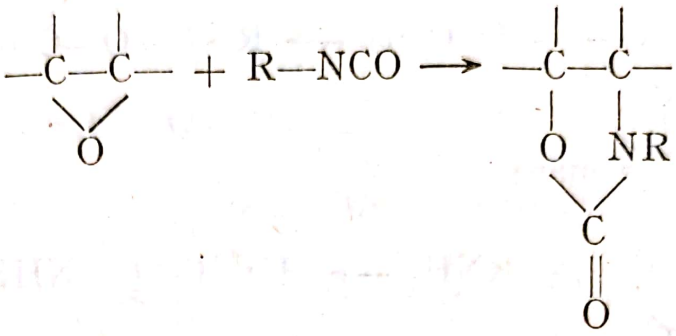
— cu amoniac

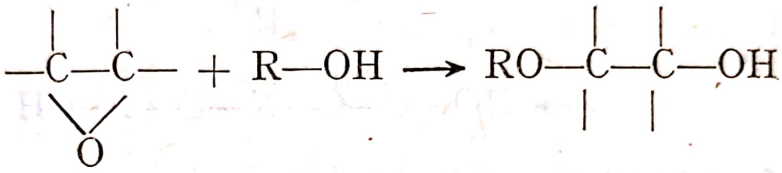


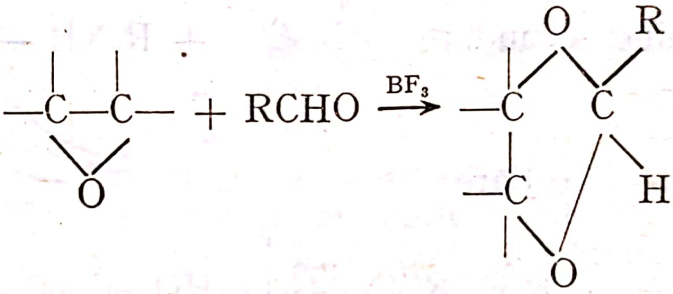
— cu amide

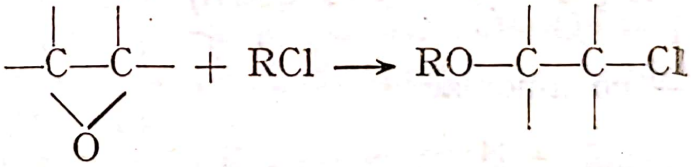


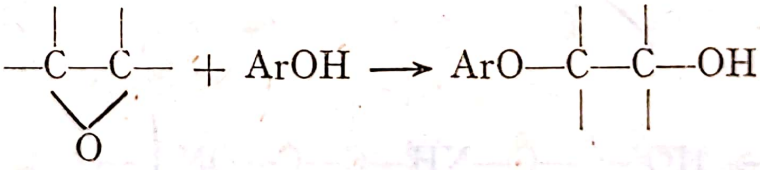
— cu izocianați

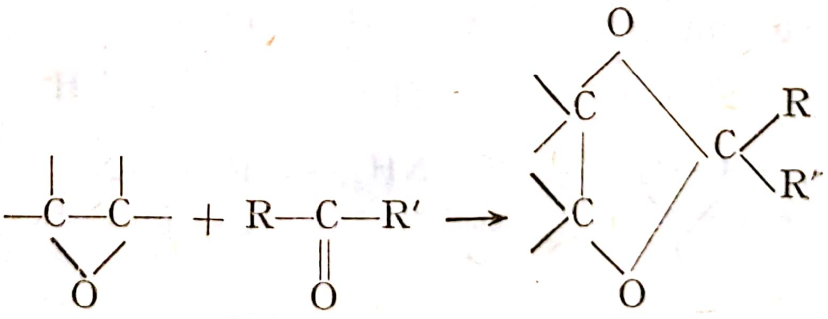


— cu alcooli 

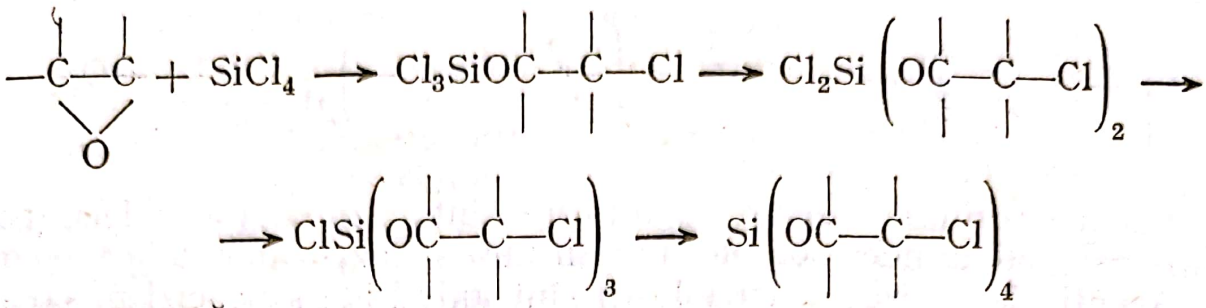
— cu aldehide 

— cu cloruri de alchil 

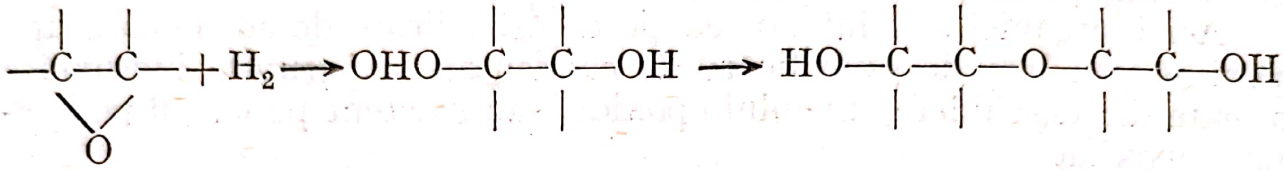
— cu fenoli 

— cu cetone 

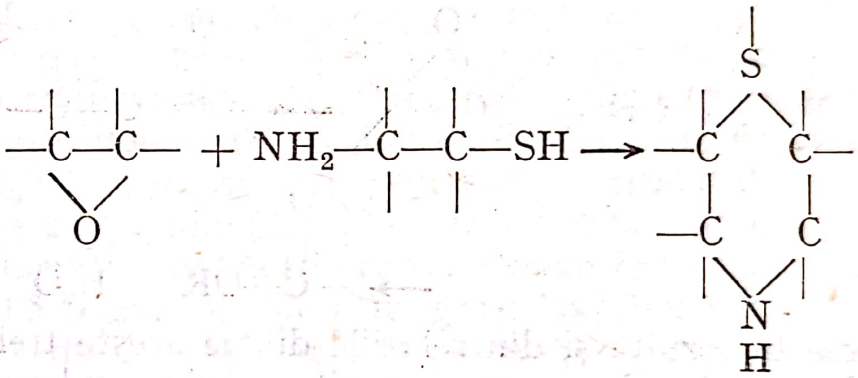
— cu siliconi tetrahalogenați



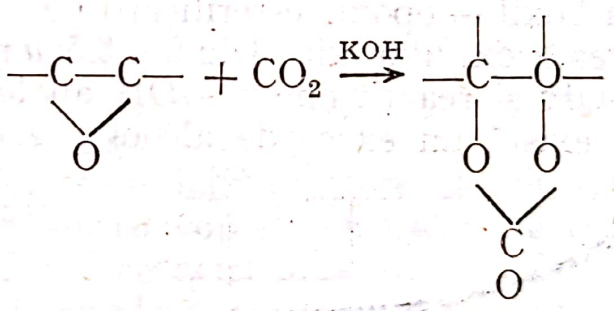
— cu apă:



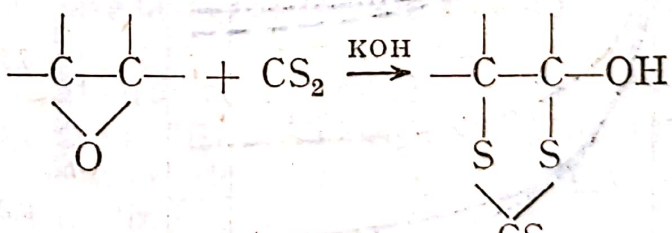
— cu 2-aminotioli



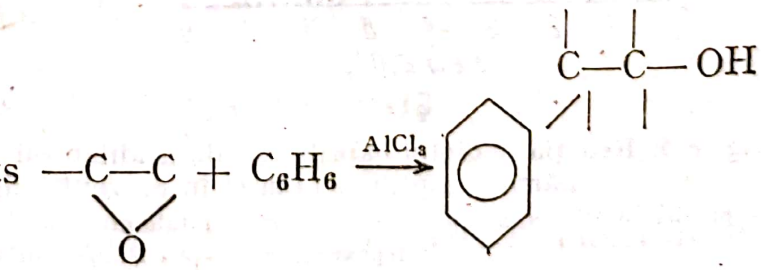
— cu bioxid de carbon



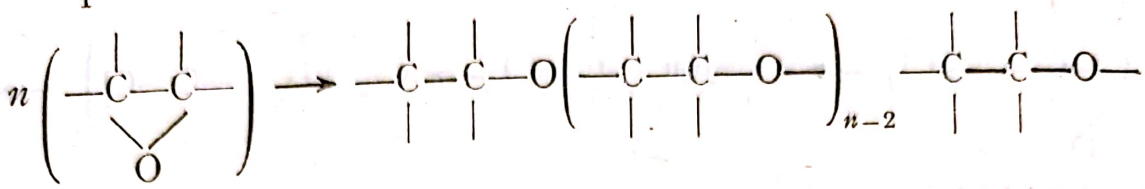
— cu sulfură de carbon



— reacție Friedel Crafts



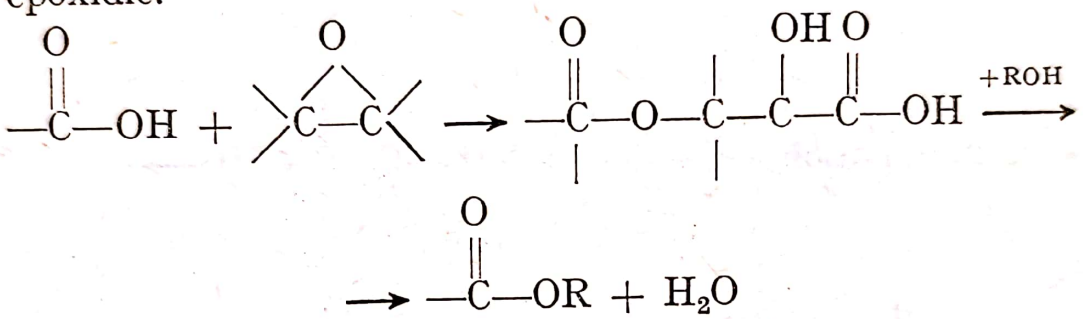
— polimerizare



Cei mai utilizați agenți de întărire sînt acizii și anhidridele, (poli) aminele și (poli) amidele, bazele și acizii Lewis, bazele anorganice, fenolii.

Agenții de întărire acizi folosiți sînt anhidride sau acizi mono sau dicarboxilici, fenoli și acizi Lewis.

Acizii organici dau întîi o reacție de esterificare de adiție cu grupa epoxi și apoi una de esterificare de condensare cu grupele hidroxilice formate din deschiderea inelului epoxidic sau existent pe lanțul polimerului epoxidic.



Aceasta rezultă și din relațiile dintre aceste trei reacții (esterificare de adiție carboxil — epoxi, esterificare de condensare carboxil-hidroxil și eterificarea epoxi-hidroxil): Din fig. 8.5, *a* rezultă că pentru fiecare reacție COOH—OH și reacție epoxi —OH au loc două reacții COOH—epoxi iar dacă există un exces de alcool (fig. 8.5, *b*) reacția carboxil-epoxi

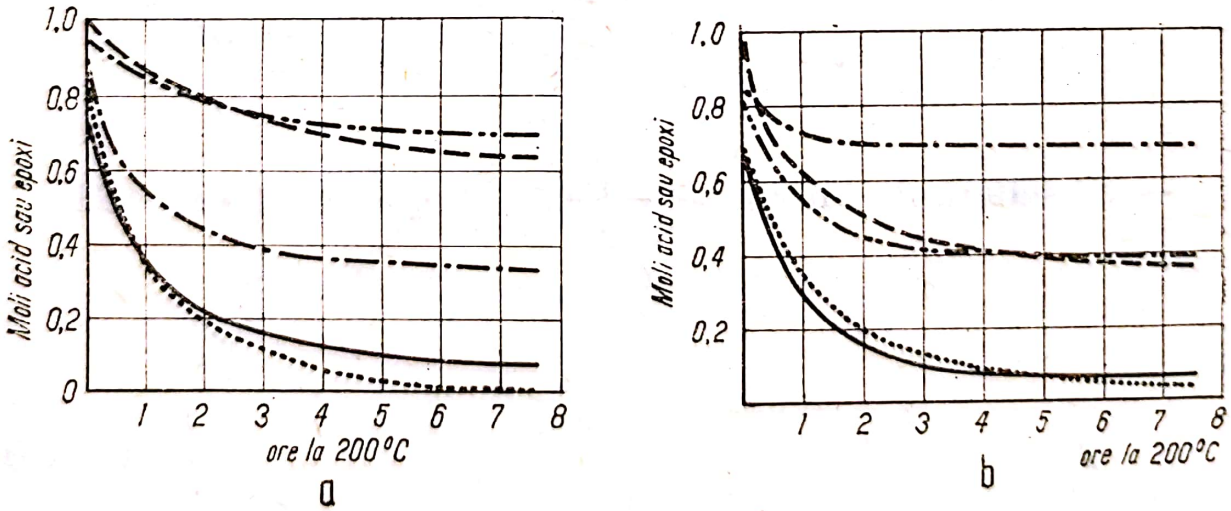


Fig. 8.5. Reacția acidului caprilic cu diglicidileterul bisfenolului *A*, apa de reacție îndepărtată continuu (*a* și *b*) în prezența dipropilenglicolului (*b*)

— pierderi: totale grupe epoxi; · · · pierderi totale grupe acide; —·— reacție epoxi/carboxil; —··— reacție epoxi/carboxil - - - reacție carboxil/hidroxil

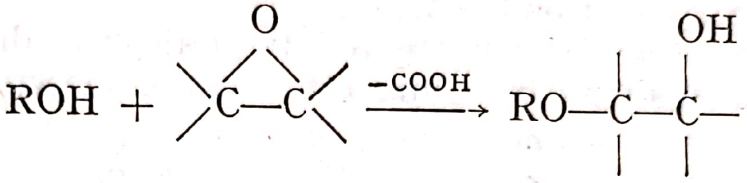
Scanned with OKEN Scanner

dispare aproape complet pe cînd reacțiile carboxil-hidroxil și hidroxil-epoxi decurg cu viteze aproape egale.

Pentru esterificarea cu acizi grași organici prin care se obțin rășinile epoxidice esterificate se folosesc rășini solide și în special rășina cu masă molară 1400 într-o funcționalitate exprimată în OH de 7,75.

Fabricarea acestor rășini se face la cald (200—260°C) în mediu de solvent (cu eliminarea apei sub formă de azeotrop) sau în bloc.

Fabricarea la temperaturi mai scăzute sau fără prezența catalizatorilor poate produce reacții de eterificare nedorite.



Pentru aceasta adesea se folosesc catalizatori bazici.

Nu se poate realiza o esterificare totală a rășinii epoxidice datorită creșterii rapide a viscozității rășinii. Ca și la sinteza rășinilor alchidice reacția are loc în prezența unui exces de hidroxili iar gradul de esterificare este de 30—90 % din teoretic care exprimă și conținutul în ulei al rășinii spre deosebire de rășinile alchidice unde acesta exprimă procentul de ulei vegetal modificator. Astfel rășinile slabe (30—50 % esterificare) folosesc 0,3—0,5 echivalenți de acizi grași la 1,0 echivalent de rășină epoxidică, cele medii 0,5—0,7 iar cele grase 0,7—0,9 echivalenți de acizi grași.

Selecționarea tipului de acid și a gradului de esterificare se face în funcție de scopul care urmează a fi atins.

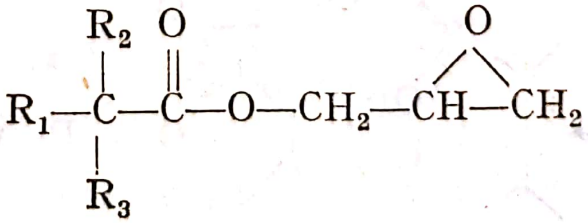
Cei mai utilizați epoxiesteri sînt:

— epoxiester 40 % esterificat cu acizi grași de ulei de ricin deshidratat (Romepox D 4) folosit pentru vopsele cu uscare la cuptor.

— epoxiester 80 % esterificat cu acizi grași de ulei de in și 10 % cu colofoniu pentru vopsele cu uscare la aer și cerneluri poligrafice (Romepox A 9).

— epoxiester 50 % esterificat cu acizi grași de ulei de soia sau de tall.

Esterificarea se poate face și cu alți acizi organici ca de exemplu cu acizi monocarboxilici cu un atom de carbon cuaternar cu 9—11 atomi de carbon (acizi versatici) dînd:



produs cunoscut sub denumirea de Cardura care poate fi folosit în continuare ca poliol în sinteza rășinilor alchidice.

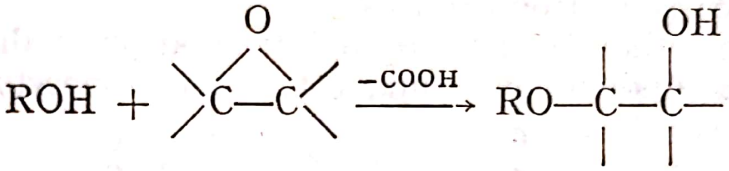
Scanned with OKEN Scanner

dispare aproape complet pe cînd reacțiile carboxil-hidroxil și hidroxil-epoxi decurg cu viteze aproape egale.

Pentru esterificarea cu acizi grași organici prin care se obțin rășinile epoxidice esterificate se folosesc rășini solide și în special rășina cu masă molară 1400 într-o funcționalitate exprimată în OH de 7,75.

Fabricarea acestor rășini se face la cald (200—260°C) în mediu de solvent (cu eliminarea apei sub formă de azeotrop) sau în bloc.

Fabricarea la temperaturi mai scăzute sau fără prezența catalizatorilor poate produce reacții de eterificare nedorite.



Pentru aceasta adesea se folosesc catalizatori bazici.

Nu se poate realiza o esterificare totală a rășinii epoxidice datorită creșterii rapide a viscozității rășinii. Ca și la sinteza rășinilor alchidice reacția are loc în prezența unui exces de hidroxili iar gradul de esterificare este de 30—90 % din teoretic care exprimă și conținutul în ulei al rășinii spre deosebire de rășinile alchidice unde acesta exprimă procentul de ulei vegetal modificator. Astfel rășinile slabe (30—50 % esterificare) folosesc 0,3—0,5 echivalenți de acizi grași la 1,0 echivalent de rășină epoxidică, cele medii 0,5—0,7 iar cele grase 0,7—0,9 echivalenți de acizi grași.

Selecționarea tipului de acid și a gradului de esterificare se face în funcție de scopul care urmează a fi atins.

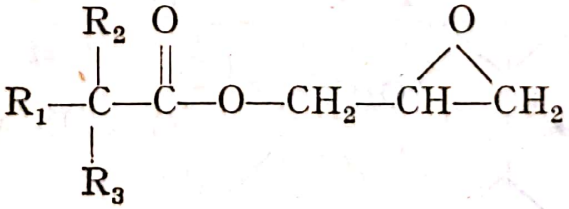
Cei mai utilizați epoxiesteri sînt:

— epoxiester 40 % esterificat cu acizi grași de ulei de ricin deshidratat (Romepox D 4) folosit pentru vopsele cu uscare la cuptor.

— epoxiester 80 % esterificat cu acizi grași de ulei de in și 10 % cu colofoniu pentru vopsele cu uscare la aer și cerneluri poligrafice (Romepox A 9).

— epoxiester 50 % esterificat cu acizi grași de ulei de soia sau de tall.

Esterificarea se poate face și cu alți acizi organici ca de exemplu cu acizi monocarboxilici cu un atom de carbon cuaternar cu 9—11 atomi de carbon (acizi versatici) dînd:



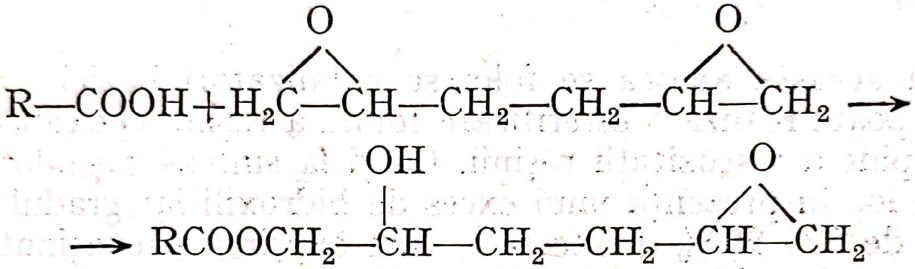
produs cunoscut sub denumirea de Cardura care poate fi folosit în continuare ca poliol în sinteza rășinilor alchidice.

Scanned with OKEN Scanner

Rășinile epoxidice esterificate pot fi utilizate ca și rășinile alchidice în vopsele cu uscare la aer (în prezența catalizatorilor 0,04 % Co, 0,02 % Ca ; 0,05 % Ce) sau în vopsele cu uscare la cuptor.

Rășinile epoxidice au o foarte mare funcționalitate în grupe hidroxilice, de aceea ele nu pot fi folosite în sinteza rășinilor alchidice ca înlocuitori parțiali ai poliolilor producînd gelifieri premature. Singurul procedeu posibil de a obține rășini alchidice epoxidice este realizarea acestora în trei etape și anume reducerea funcționalității rășinii epoxidice la 3 prin reacție cu acizi grași, apoi adăugarea celuilalt poliol și apoi a anhidridei ftalice și policondensarea.

Rășinile epoxidice esterificate pot fi produse și din rășini epoxidice lichide realizîndu-se în prima etapă un monoester.



acizii grași avînd rolul de stopare a creșterii lanțului.

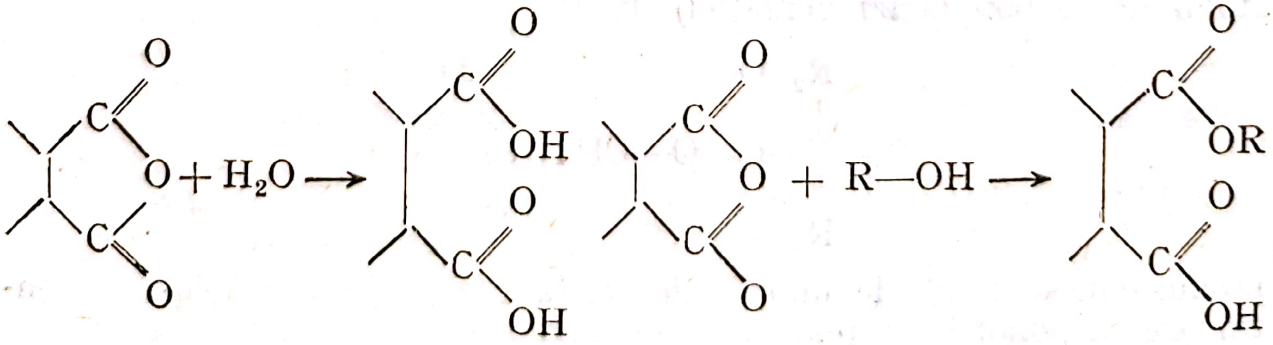
Monoesterul este reacționat în continuare cu bisfenol *A* și rășină epoxi lichidă și în final cu restul de acizi grași.

Esterii epoxidici pot fi vinilați cu stiren, esteri acrilici sau metacrilici, ciclopentadienă ca și rășinile alchidice fie direct, fie prin intermediul unor prepolimeri (acizi grași — monomer vinilic sau copolimer stiren — acid acrilic sau metacrilic.).

Rășinile epoxidice esterificate nu sînt de fapt decît produse care nu mai sînt rășini epoxi nici din punctul de vedere al constituției nici al modului de formare al peliculelor și caracteristicilor acestora.

Ca produse de întărire acide ale rășinilor epoxidice se utilizează mai ales anhidridele, iar dintre acestea numai cele ciclice.

Pentru ca reacția să aibă loc trebuie ca mai întîi inelul anhidridă să fie deschis. Acest lucru are loc ca urmare a acțiunii unui hidrogen activ dînd unul sau doi carboxili liberi.



Grupele carboxilice reacționează apoi cu grupele epoxidice prin esterificare de adiție, celelalte două tipuri de reacție nemaiavînd loc. Reacția de eterificare poate apărea în anumite condiții (existența unor grupe hidroxilice) în proporții importante.

Depinzînd de natura grupelor carboxil formate unele sînt mai reactive cu grupele epoxi iar altele vor promova eterificarea, totul influențat și de temperatură. Pentru fiecare sistem de întărire se pot determina rapoartele optime de lucru (fig. 8.6, *a*, *b* și *c*).

Cele mai folosite anhidride ca agenți de întărire sînt anhidrida ftalică, anhidrida trimelitică, dianhidrida piromelitică. Se folosesc, de asemenea, produse clorurate sau bromurate care asigură produselor formate rezistență la foc precum și rezistență la produse chimice.

În acest scop se folosesc acizi tetrabrom și tetraclorftalic, acidul monoclorftalic, diclormaleic, anhidrida clorendică, acidul clorendic (acidul HET).

Se mai folosesc și polianhidridele acizilor polisebacic și poliacelaic de tipul:

$$HO\text{—}\left[\text{—}OC(CH_2)_xCOO\text{—}\right]_n\text{—}H$$

De asemenea și anhidridă succinică, citraconică, itaconică, maleică etc.

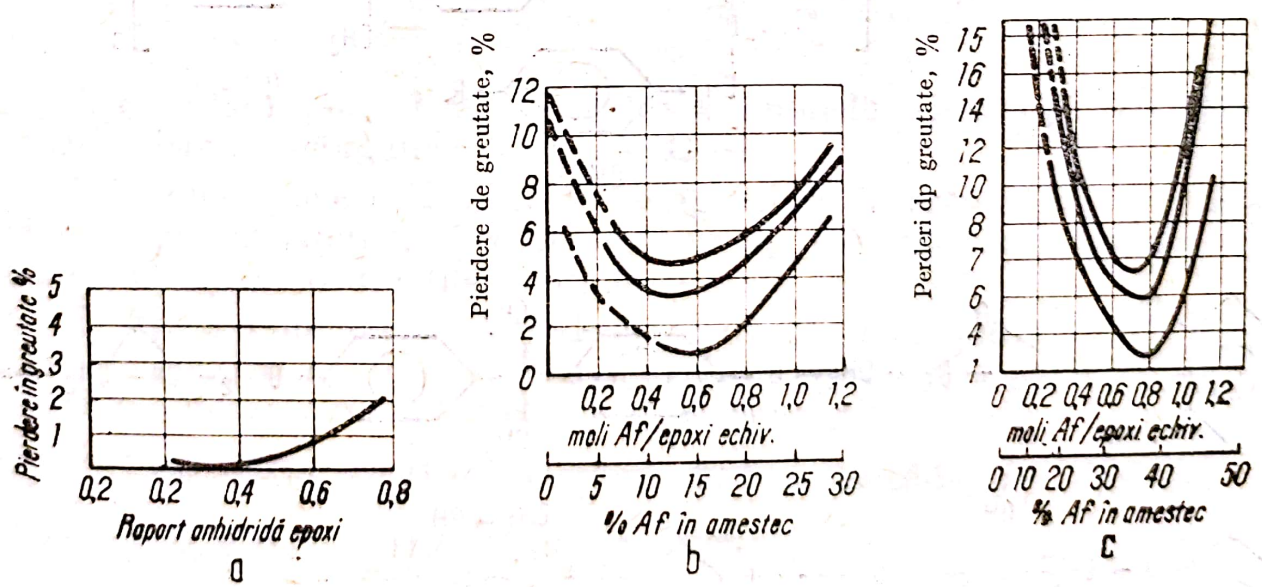


Fig. 8.6. Raporte optime de întărire în sistemul anhidridă/epoxi

a — un OH prezent inițial pentru fiecare anhidridă la 3,4-epoxi, 6-metilciclohexilmetil 3,4-epoxi, 6-metilhexancarboxilat; *b* — un conținut ridicat în OH (diglicidileter al bisfenolului *A*, masă moleculară 450). Raport optim anhidridă ftalică/epoxi = 0,5; *c* — un conținut scăzut în hidroxili. Raport optim anhidridă ftalică/epoxi = 0,9.

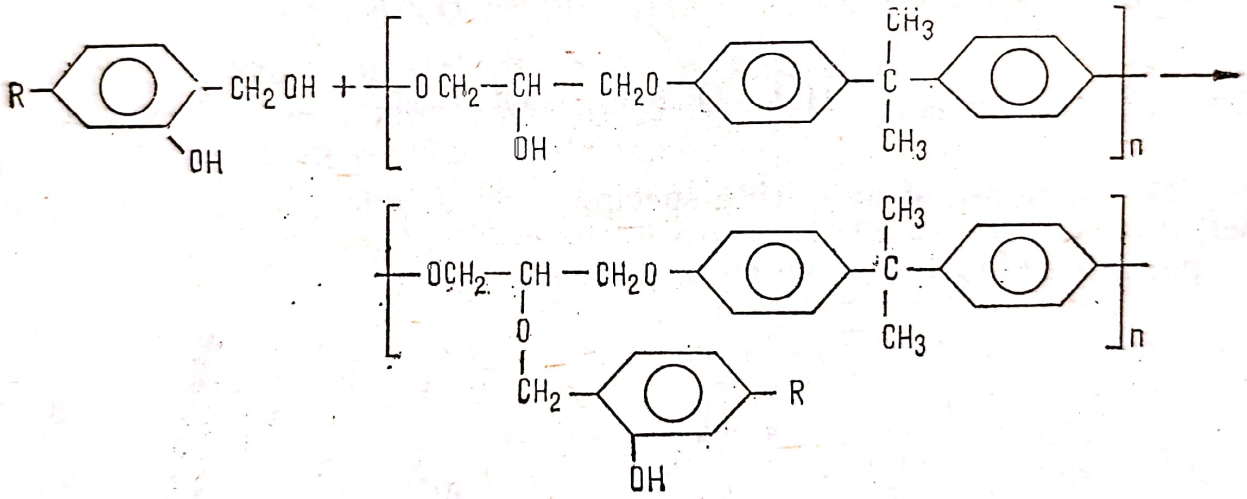
Difenolii și trifenolii sînt agenți de întărire pentru rășinile glicidil eter, polibutadienă epoxidată și alte olefine epoxidate.

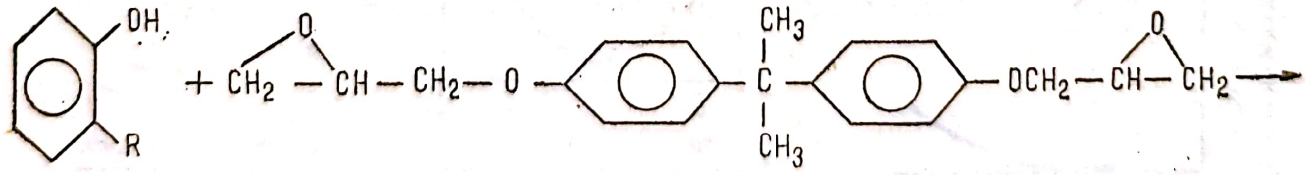
Fenolii pot fi folosiți și ca acceleratori ai altor reacții de întărire (cu anhidride, poliamine).

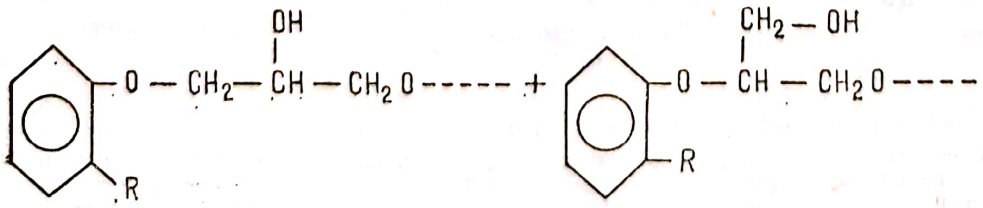
Rășinile fenol-formaldehidice de tip novolac sau rezol pe bază de fenoli sau alchilfenoli pot fi încorporate direct în rășinile epoxidice dar pot fi folosite și ca agent de întărire.

Lacurile epoxi fenolice sînt recomandate pentru rezistențe deosebite la produse chimice și alimentare (de ex. lacurile pentru interiorul cutiilor de conserve). Aceste lacuri conțin rășini epoxidice cu masă moleculare mare (2 900—3 750), care au funcționalitate hidroxilică foarte mare, și rășini fenolice, agenți de control ai curgerii și catalizatori — de obicei catalizatori acizi sau titanat de butil.

Reacția are loc la temperaturi ridicate, 30—60 min, la 210—160°C. Atunci pot avea loc concomitent trei tipuri de reacții (rășină fenolică — hidroxilii rășinii epoxidice, hidroxilii fenolici — grupe epoxi și rășina fenolică cu ea însăși) ceea ce conduce la un înalt grad de reticulare.

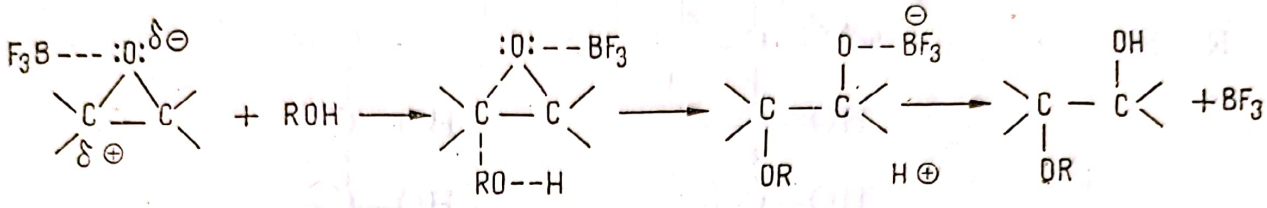






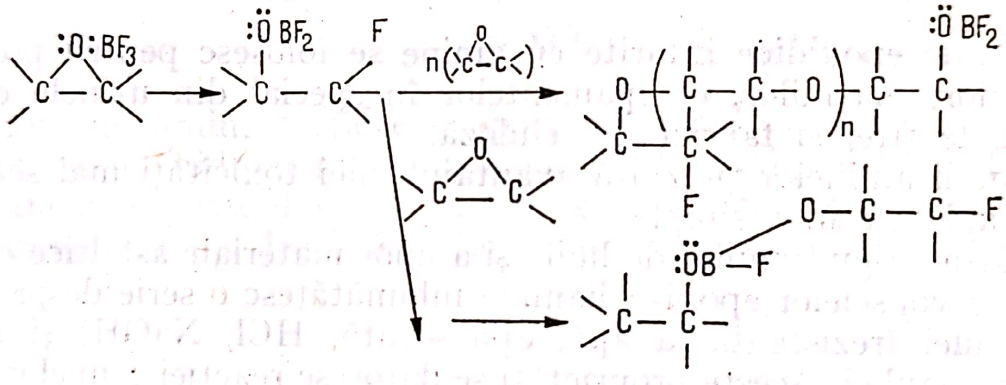
Acizii Lewis sînt compuși avînd poziții orbitale libere în orbita exterioară a unuia din atomii lor care sînt astfel atrase de suprafețele cu densitate crescută de electroni. Dintre acești compuși se utilizează mai ales BF_3 și uneori $AlCl_3$, $FeCl_3$.

Reacția cu BF_3 arată astfel (simplificat):



Reacția poate avea loc prin formarea sărurilor de oxoniu împreună cu un ion carboniu.

În absența ionilor hidroxilici reacția poate avea loc astfel ducînd la dezactivarea catalizatorului:



Agenții de întărire bazici folosiți sînt aminele primare și secundare, amidele, bazele anorganice și bazele Lewis.

Poliaminele cele mai utilizate ca agenți de întărire sînt: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, dimetilaminopropilamina, *m*-xililendiamina, tretraetilenpentamina etc.

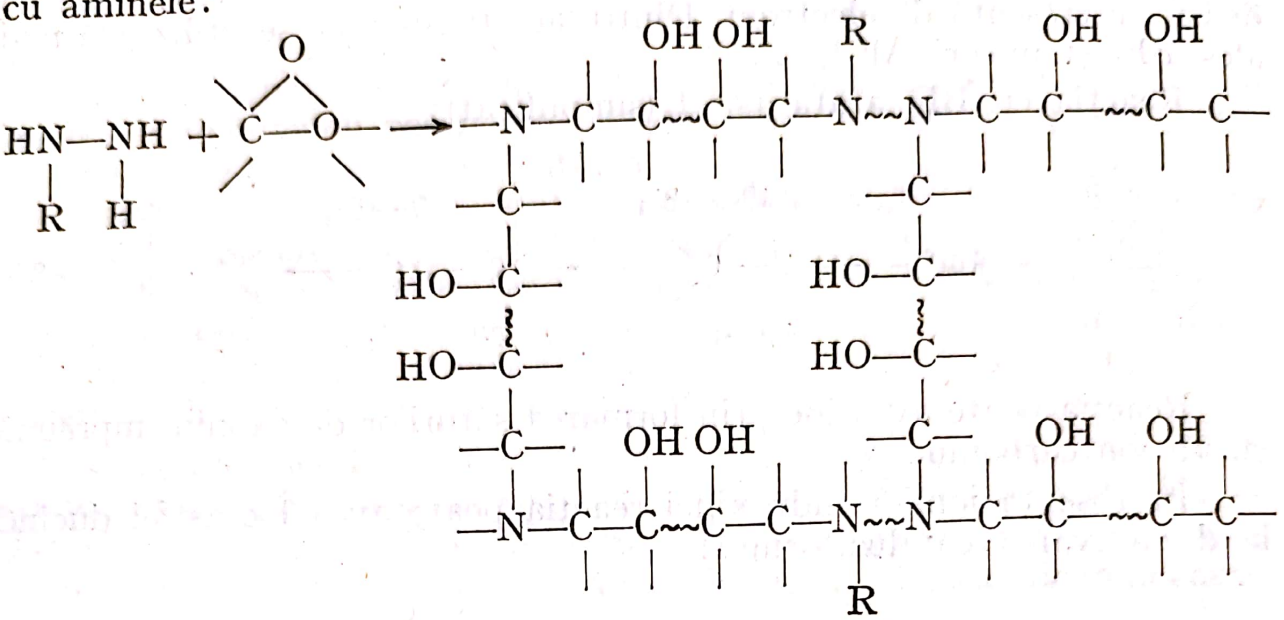
Pentru a îmbunătăți căile de utilizare ale poliaminelor adesea se folosesc aducți ai acestora cu diferiți derivați epoxidici și alte substanțe. Astfel se citează aducții cu etilen și propilenoxid:

$H_2N(CH_2CH_2NH)_3CH_2CH_2OH$ respectiv N hidroxietildietilentriamina.

$HO(CH_2CH_2NH)_3CH_2CH_2OH$ respectiv NN′ bis (hidroximetil) dietilentriamina

sau produsele de condensare cu aldehidele prin care se produc bazele Schiff sau cu cetonele.

Răşinile epoxidice reacţionează prin grupele lor terminale epoxidice cu aminele:



Lacurile epoxidice întărite cu amine se folosesc pentru protejarea conductelor, maşinilor, echipamentelor în special din uzinele chimice, rafinării de ţiţei şi fabrici de celuloză.

Aducţii aminelor prezintă avantajul unei toxicităţi mai scăzute şi a unei aplicări mai simple.

Utilizarea gudronului de huilă şi a unor materiale asfaltice ca modificatori ai vopselelor epoxi-poliamine înbunătăţesc o serie de proprietăţi ale peliculei (rezistenţă la apă, apă sărată, HCl, NaOH) şi ieftinesc simţitor costul ei. Aceste proprietăţi se datoresc reacţiei grupelor fenolice ale unora din componenţi gudroanelor [67, 84].

Răşinile poliamidice sînt produse de reacţie ale poliaminelor cu acizi graşi nesaturaţi dimerizaţi avînd formula generală

$$HO(OC—R—CONH—R'—NH)_nH.$$

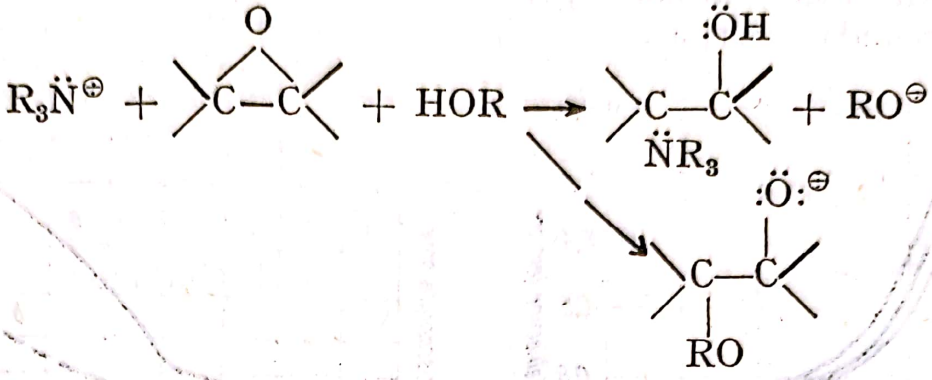
Întărirea răşinilor epoxidice cu aceste tipuri de poliamide dă pelicule mai elastice, cu un luciu mai persistent, rezistenţă mai bună la intemperii şi în special cu o aderenţă pe metal mult îmbunătăţită, chiar pe metal umed (se pot produce şi vopsele aplicabile sub apă pentru reparaţii la nave şi instalaţii portuare). De asemenea, se lungeşte viabilitatea amestecului, în schimb scade rezistenţa la produse chimice.

Raportul răşină epoxi/răşină poliamidică nu este atît de bine fixat ca în cazul combinaţiilor cu amine. El poate varia între 3/1 la 1/1.

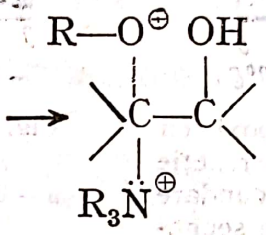
Ca şi în cazul poliaminelor se pot prepara aducţii epoxi-poliamide care permit aplicarea la temperaturi foarte scăzute şi reduc durata de formare a peliculei.

Scanned with OKEN Scanner

Bazele Lewis sînt compuși care au o pereche de electroni liberi pe orbita exterioară a unuia din atomii săi ca de exemplu: amine terțiare:

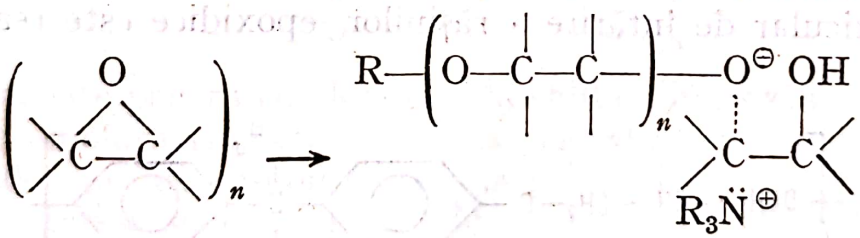


sau

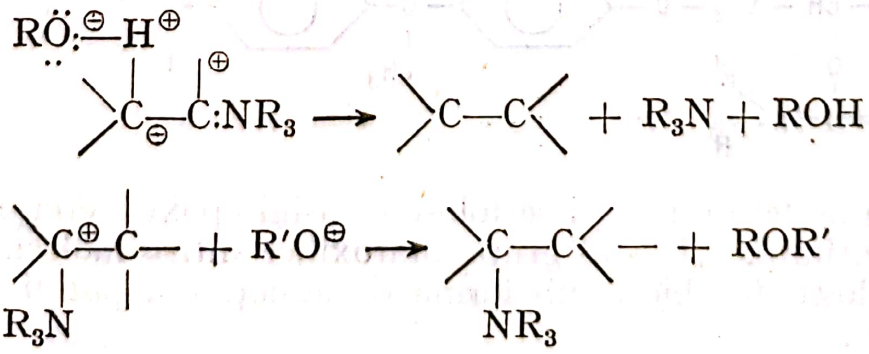


Complexul amine terțiare — epoxi formează un anion care poate reacționa cu un hidrogen activ (alcool, fenol, carboxil) care formează un nou anion ce poate deschide un nou grup epoxi, formînd un hidroxil care continuă reacția. Deci baza Lewis acționează de fapt ca un catalizator:

apoi



Întreruperea reacției se face prin eliminarea aminei terțiare și formarea unei duble legături sau prin dezalchilarea ionului activ.



Bazele tip Lewis catalizează diferit hidrogenii activi proveniți din diferite surse. Reactivitatea scade în ordinea:

carboxil>fenol>alcool—epoxi iar la alcool epoxi în ordinea alcool primar>secundar>terțiar.

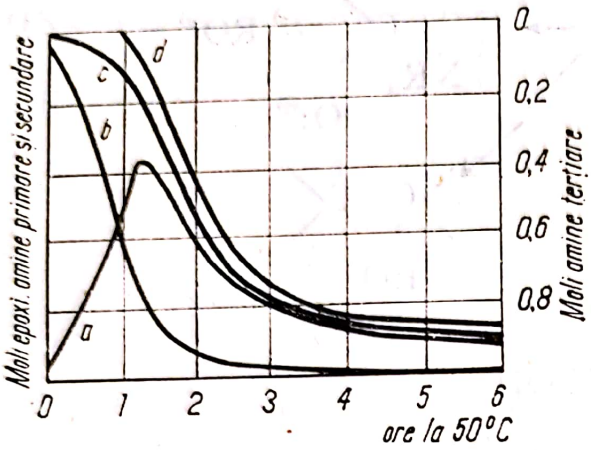


Fig. 8.7. Reacțiile rășinilor epoxi cu amine. Aminele primare (*b*) prin reacție cu grupele epoxi (*d*) sau amine secundare (*a*) și hidroxili alcoolici. Aminele secundare (*a*) prin reacție dau amine terțiare.

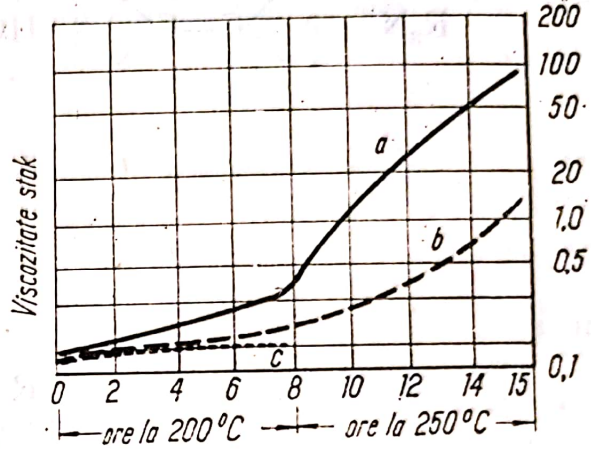
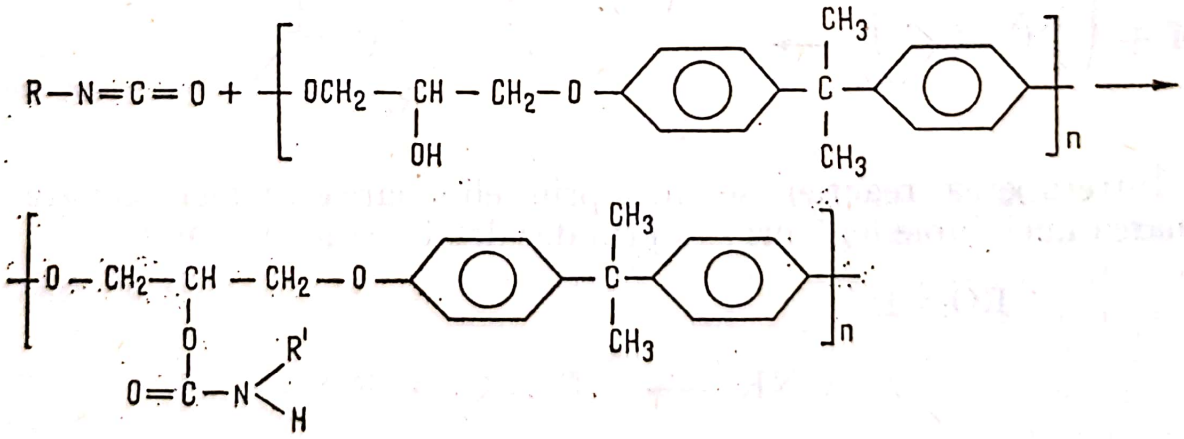


Fig. 8.8. Reacția cantităților echivalente de grupe epoxi cu hidroxili:
a — dietilenglicol; *b*—dipropilengicol; *c* = pinacol.

În fig. 8.7 și 8.8 sînt date rezultatele reacției rășinilor epoxidice cu amine și cu hidroxili.

Bazele anorganice sînt utilizate mai ales în sinteza rășinilor din fenoli și epiclorhidrină.

Un caz particular de întărire a rășinilor epoxidice este reacția cu izocianații:



Pentru astfel de reacții se folosesc rășini epoxidice cu mase molare ridicate conținînd 7,75—13 grupe hidroxilice într-o moleculă. Izocianatul este folosit de obicei sub formă de aducți sau pot fi și izocianați blocați [63].

Scanned with OKEN Scanner

În multe cazuri se folosesc combinații epoxipoliamine-izocianați.

În ultimii ani au luat o extindere deosebită vopselele sub formă de pulbere dintre care cele epoxidice sînt cele mai importante. Dezvoltarea lor se datorește proprietăților lor specifice (se obțin pelicule mai groase, se pot acoperi și muchiile, colțurile și formele cele mai neregulate peliculele sînt neporoase și nu reține solvenți, vopsirea este mai puțin, periculoasă din punctul de vedere al toxicității și pericolului de incendiu).

Pentru aceste produse se folosesc rășini epoxidice solide cu punct ridicat de topire. Ca agenți de întărire se pot folosi:

— diciandiamida $HN{=}C{=}N{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2 \rightleftharpoons N{\equiv}C{-}NH{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2$

care dă o stabilitate bună la depozitare, temperaturi de poliadiție de 175—205°C;

— amine aromatice ca metafenilendiamina, 4,4'-metilendianilina și 4,4'-diaminodifenilsulfona;

— dihidrazida $NH_2{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}NH_2$

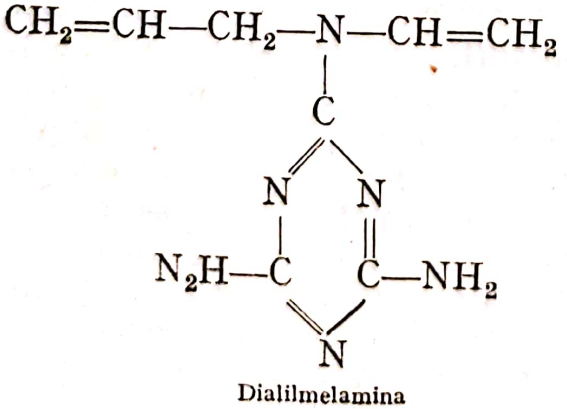
Ca agenți de întărire se mai pot folosi rășinile aminice.

Rășinile ureoformaldehidice de tipul

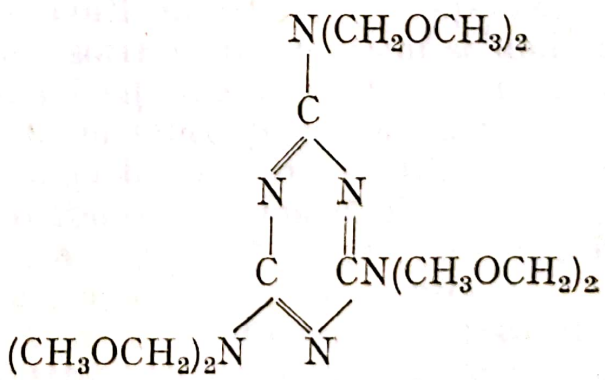
$$HOCH_2NHC(=O)-\left[-NHCH_2NC(=O)-\right]_n-NHCH_2OH$$

pot fi folosite pentru condensarea la cald cu hidroxilii rășinilor epoxidice cu masă molară ridicată sau ca acceleratori în sistemele rășini epoxi-anhidride sau epoxi-poliesteri, epoxi-novolac.

În același scop se mai folosesc derivați ca N,N-dialilmelamina, hexametoximetilmelamina, trialilcianuratul, benzoguanamina, 2-etil-4-metilimidazolul.

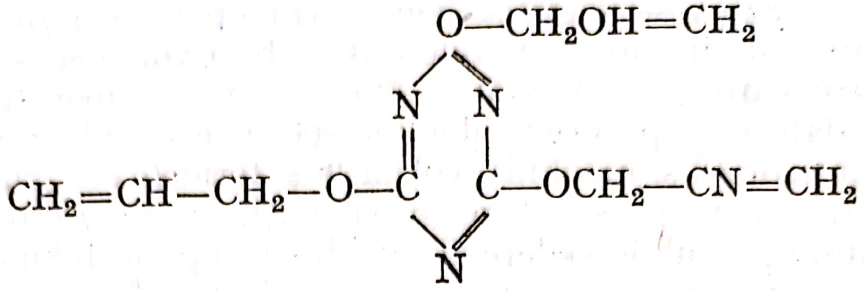


Dialilmelamina



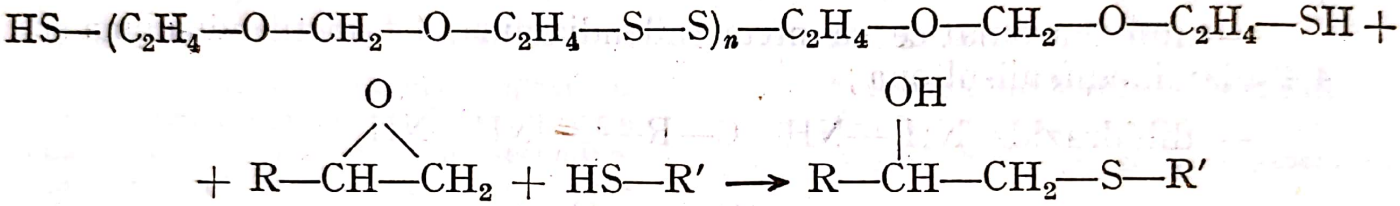
Hexametoximetilmelamina

Scanned with OKEN Scanner



Trialilcianurat

De asemenea, se mai citează tetrametilguanidina, politiouree $(-NHC(=S)=NHR)_n$, sulfonamidele. Polisulfidele (tiocolii) pot fi folosiți ca flexibilizatori ai rășinilor epoxidice întărite cu amine.



Polisulfidele îmbunătățesc flexibilitatea, elasticitatea, rezistența la lovire.

Rășinile epoxidice se utilizează la producerea lacurilor și vopselelor (mai ales a celor rezistente la coroziune), a lacurilor electroizolante, a maselor de turnare, a laminatelor, a spumelor, a maselor de încapsulare.

Scanned with OKEN Scanner

9.

RĂȘINI SOLUBILE ÎN APĂ

9.1. GENERALITĂȚI

Răşinile solubile în apă sînt unele din cele mai moderne tipuri de răşini sintetice. Deoarece prezintă probleme specifice indiferent de natura lor, ele au fost grupate într-un singur capitol.

Problemele puse de poluare şi pericolul de incendiu dat de prezenţa solvenţilor organici, de preţul lor ridicat precum şi de greutatea procurării lor a condus printre alte soluţii şi la încercarea de a-i elimina. Acest lucru se obţine fie fabricînd vopsele fără solvenţi (de ex. pe bază de răşini epoxidice lichide cu întăritori lichizi, răşini poliuretanice lichide, lacuri avînd ca solvenţi monomeri copolimerizabili care deci rămîn în peliculă ca în lacurile poliesterice nesaturate, vopselele sub formă de pulbere) sau prin înlocuirea lor cu plastifianţi (vopsele tip plastisoli) sau apă (vopsele emulsionate şi vopselele solubile în apă).

Răşinile solubile în apă s-au dezvoltat foarte mult mai ales după punerea la punct a vopsirii prin electrodepunere numită uneori şi depunere prin electroforeză. Această metodă cunoscută de mult timp (patent britanic 455810/1935 Crosse & Blackwell Ltd) dar neaplicată a fost industrializată în anul 1963 de către Ford Motor Comp. împreună cu două fabrici de vopsele utilizînd unele sortimente de răşini solubile în apă pe care le-a perfecţionat. În numai cîţiva ani, această metodă de depunere a unor pelicule pe suprafeţe metalice bune conducătoare de electricitate şi care formează anodul unei băi în care se află o soluţie de vopsea pe bază de răşini sintetice solubile în apă ionizabile şi un catod prin care se trece un curent electric, a căpătat o largă răspîndire în industria automobilelor, electrotehnică, aparaturii electrocasnice.

Numai prin această metodă se pot vopsi cu un strat de vopsea de o uniformitate perfectă, aderent şi fără pori, obiecte cu forme foarte com-

plicate prezentînd muchii, goluri interioare, vîrfuri etc. care conține și o cantitate extrem de scăzută de apă, deci cere o energie mică pentru reticulare în cuptoarele de uscare.

Principiile pe care se bazează fabricarea rășinilor sintetice solubile în apă au fost stabilite de H. H ö n e l încă din anii 1946—1949 și au fost valorificate abia după anii 1958—1960:

— rășinile sintetice trebuie să conțină atît grupe hidrofile, cît și structuri care cresc hidrofilia;

— ele trebuie să aibă mase moleculare sub 200 000, preferabil să fie oligomeri;

— solubilizarea rășinilor sintetice în apă se face de obicei prin neutralizarea grupelor carboxilice cu amoniac sau baze aminice volatile;

— vopselele solubile în apă conțin cel puțin două rășini sintetice solubile în apă cu grupe reactive sau precondensate ale acestora;

— vopselele conțin o anumită cantitate de solvenți organici hidrofili care îmbunătățesc solubilitatea rășinii, reglează viscozitatea, tensiunea superficială și alte caracteristici ale soluției și peliculei;

— formarea peliculei insolubilă în apă are loc prin reacții chimice între grupele reactive ale rășinilor sintetice solubile în apă, astfel încît ea nu mai conține practic de loc grupe hidrofile [106, 107).

R. A. B r e t t [106] face o împărțire practică a polimerilor solubili în apă în două clase:

— polimeri care au grupe polare repetate (hidroxil, amidă, eter, carbonil etc. dar nu carboxili) de-a lungul lanțului și sînt direct solubili în apă;

— polimeri care au grupe carboxilice și care se solubilizează în apă numai după neutralizare cu amoniac sau baze azotoase volatile.

După Brett din prima clasă fac parte alcoolul polivinilic, polivinil pirolidonele, unii polieteri și poliesteri, rășini epoxidice, poliamide, rășini fenolice, amino-formaldehidice iar din a doua clasă rășinile alchidice, acrilice și metacrilice, copolimerii anhidridei maleice inclusiv aducții maleici.

Rășinile sintetice cele mai utilizate în vopsele solubile în apă pentru metal sînt rășinile alchidice, fenolice, aminice, acrilice, epoxidice, maleice, poliesterice și precondensate ale acestora.

9.2. RĂȘINI SINTETICE DE POLICONDENSARE SOLUBILE ÎN APĂ

9.2.1. RĂȘINI AMINICE

Rășinile amino-formaldehidice solubile în apă sînt în cea mai mare parte derivați ai melaminei. Se citează uneori și derivați ai benzoguanaminei sau ai diciandiamidei.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru obținerea unei rășini aminice solubile în apă se citează mai multe procedee ca:

— sinteza rășinilor în condiții blînde pentru a se obține oligomeri ca de exemplu prin condensarea melaminei la 90°C cu formol alcalinizat la pH = 8,5...9,1 și oprirea bruscă a reacției prin răcire și atomizarea produsului care este o metilolmelamină;

— folosirea unor compuși cu sulf (tiouree), în amestec cu ureea sau melamina;

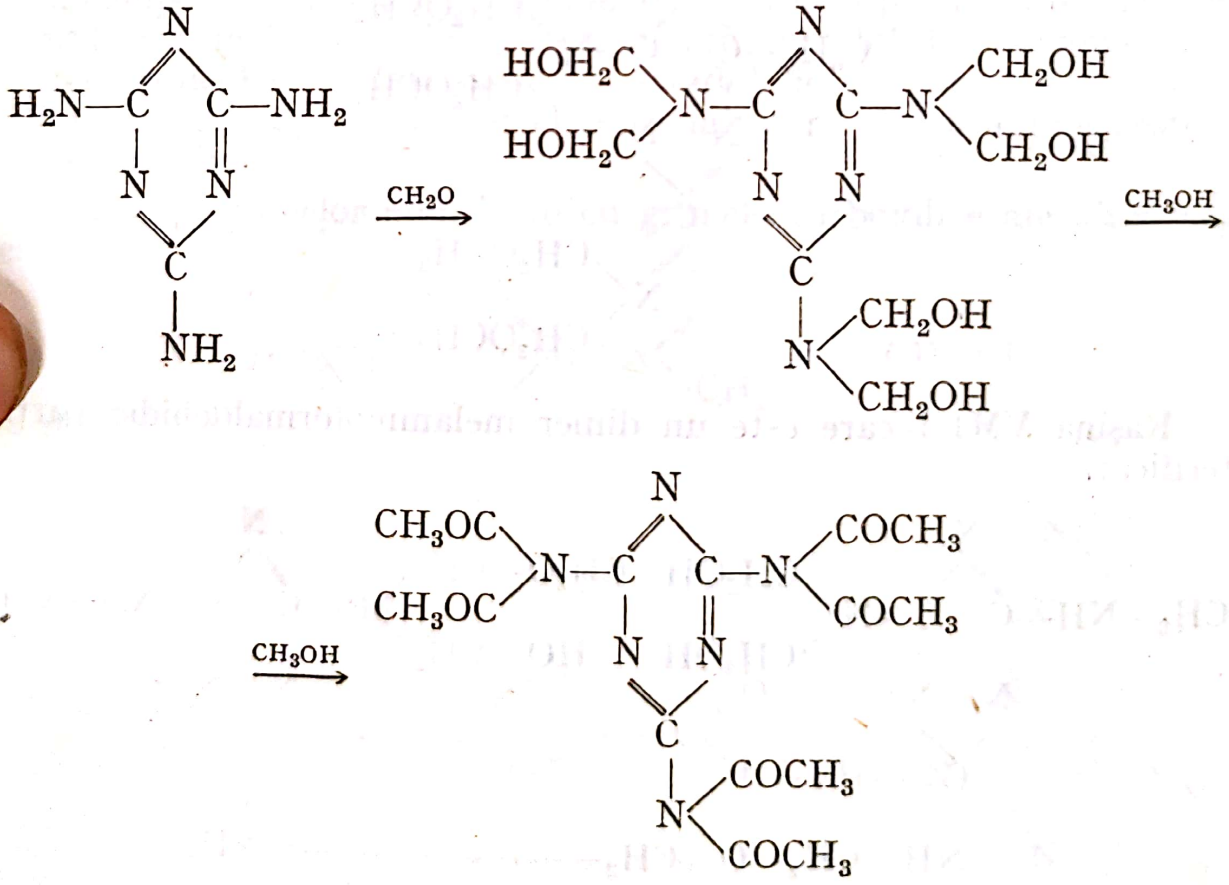
— folosirea ca agenți de modificare a unor poliamine sau amino-alcooli;

— folosirea și a unor aldehide superioare ca acroleina, acetaldehida, benzaldehida, crotonaldehida ;

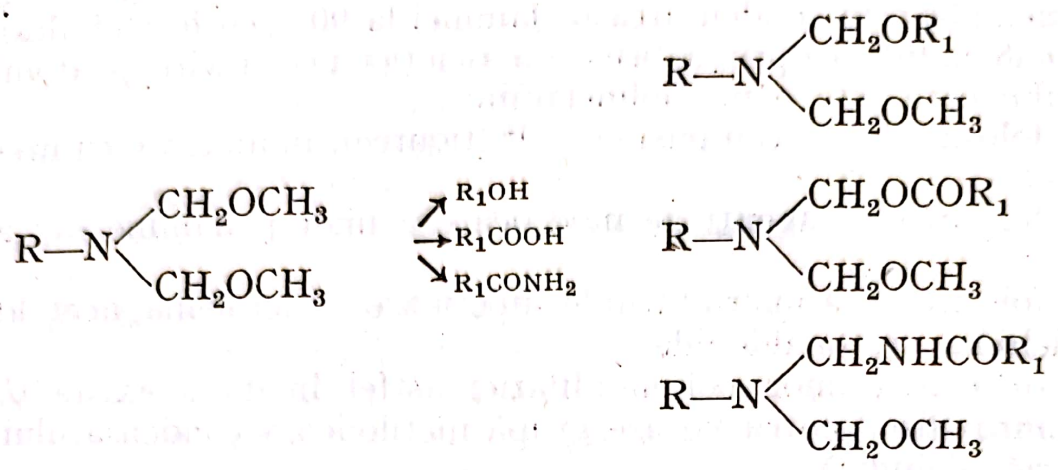
— utilizarea unor polioli alifatici astfel încît să existe 0,2—1,0 grupe hidroxilice pentru fiecare grupă metilolică a condensatului melamino-formaldehidică;

— eterificarea cu alcool metilic care pare a fi singura soluție viabilă industrial.

Produsele CYMEL 300 și 301 sînt hexa (metoximetil) melamine obținute prin condensarea melaminei cu exces de CH_2O în mediu alcalin urmată de eterificare în mediu acid cu alcool metilic (prescurtat HMMM sau HM).



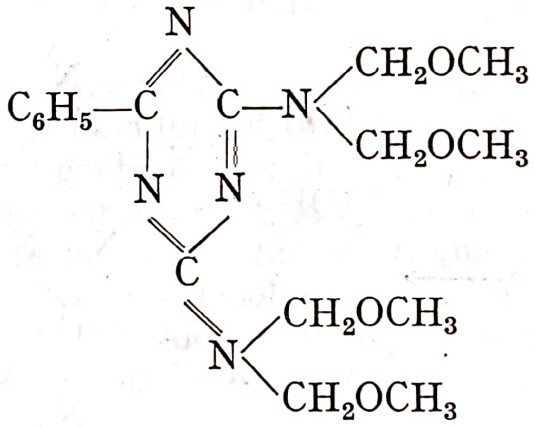
Produsul reacționează ușor cu grupe hidroxilice dînd metilen eteri, cu grupe carboxilice dînd metilenesteri și cu grupe amidice dînd metilenamide.



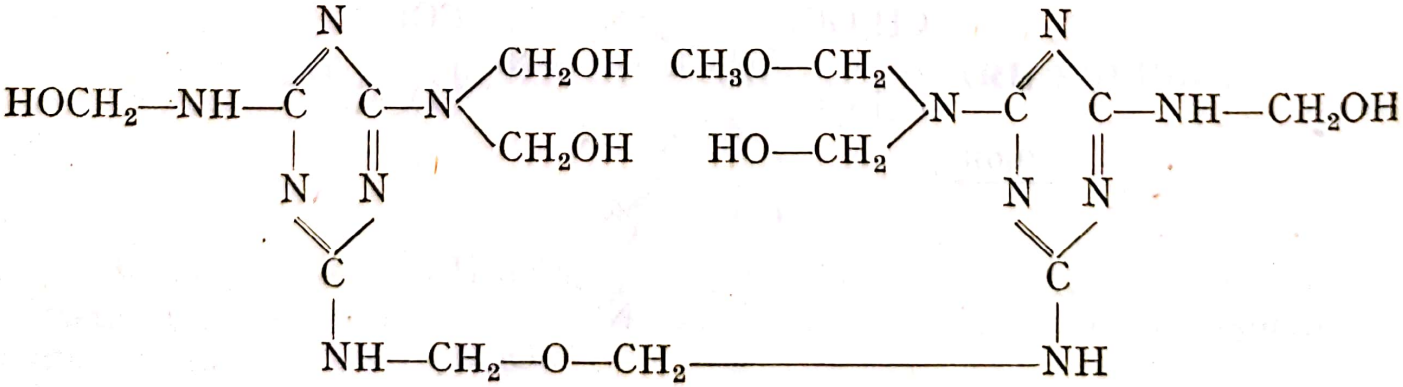
Alți compuși din aceeași categorie sînt:

N, N′ bis (metoximetiluree prescurtat BMU) $O=C(NH-CH_2OCH_3)_2$

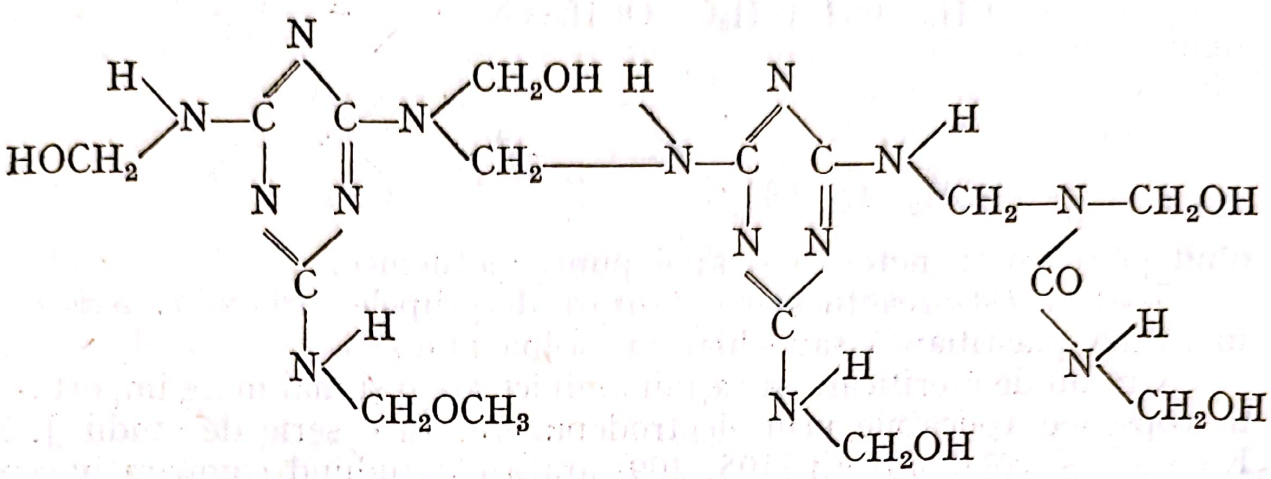
tetra (metoximetil) benzoguanamină



Rășina VM1-1 care este un dimer melaminoformaldehidic parțial eterificat.



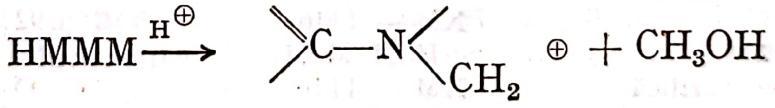
Rășina VM-M1-3 care este un trimer mixt melamino-ureoformaldehidic parțial eterificat:

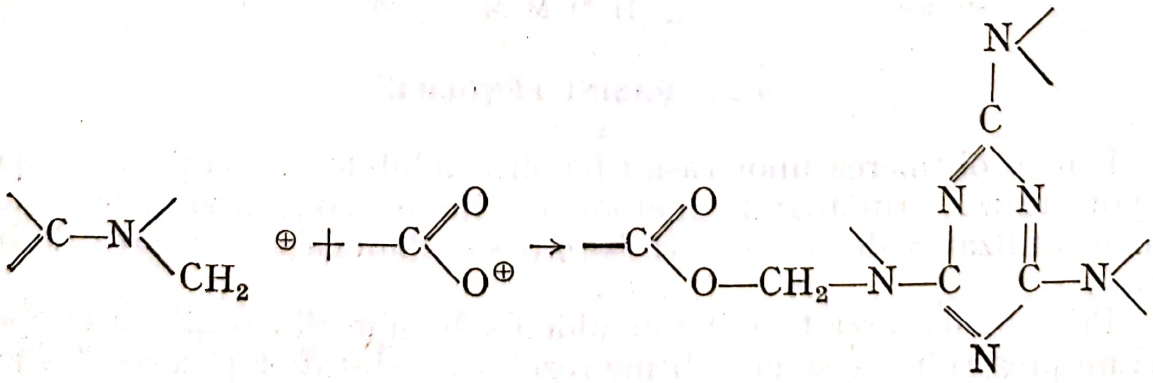


— introducerea de grupe carboxilice în rășina aminică prin reeterificarea parțială a condensatelor complet eterificate cu acizi oxicarbonici urmată de neutralizarea grupelor carboxilice introduse în macromoleculă.

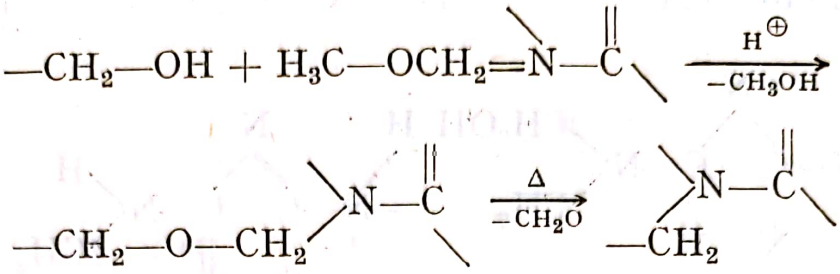
Rășinile aminice solubile în apă nu se folosesc niciodată singure ci ca componente reactive în combinație cu rășini plastifiante (alchidice, poliesterice, maleice, acrilice) față de care au rolul de componentă care conferă peliculei duritate crescută. Gradul de eterificare are influență asupra reactivității ei; cu cît el este mai mare rășina aminică este mai puțin reactivă.

Reacția grupelor eterificate cu grupele carboxilice ale altor rășini este:





cu formarea de grupe esterice iar cu grupe hidroxilice este:



dînd punți metileneterice și apoi punți metilenice.

Toate aceste reacții sînt catalizate de grupele carboxilice existente în rășina plastifiantă sau chiar în rășina aminică.

Gradul de eterificare al rășinii aminice are o și mai mare importanță în vopselele aplicabile prin electrodepunere. În o serie de studii J. N. K o r a l și colaboratorii [108, 109) arată că studiind comparativ compoziția băii de electrodepunere și a peliculei electrodepuse au constatat diferența de comportare a rășinii HMMM complet eterificată și a unei rășini XM-1116 parțial eterificată (tabelul 9.1). Rășina complet eterificată are o tendință mai slabă de autocondensare — deci dă compoziții mai stabile — și dă o reticulare mai completă dînd pelicule mai flexibile la aceeași duritate.

Tabelul 9.1. **Eficiența migrării rășinii aminice la electrodepunere** [108]

Rășină amionică	Rășină aminică	% rășină aminică depusă
Ulei maleinizat	XM — 1116	100
Ulei maleinizat	H M M M	16
Acrilică	XM — 1116	92
Acrilică	H M M M	37
Emulsie acrilică	XM — 1116	45
Emulsie acrilică	H M M M	1
Poliesterică	XM — 1116	80
Peiolsterică	H M M M	25

9.2.2. RĂȘINI FENOLICE

Pentru obținerea unor rășini fenolice solubile în apă pentru vopsele se pot utiliza următoarele metode de lucru; condensarea în condiții blînde, utilizarea de fenoli carboxiliați sau sulfonați, utilizarea de baze tari.

Prin condensarea fenolilor cu aldehidele în mediu alcalin la temperaturi nu prea ridicate se pot obține rezoli care sînt de fapt alcooli fenolici

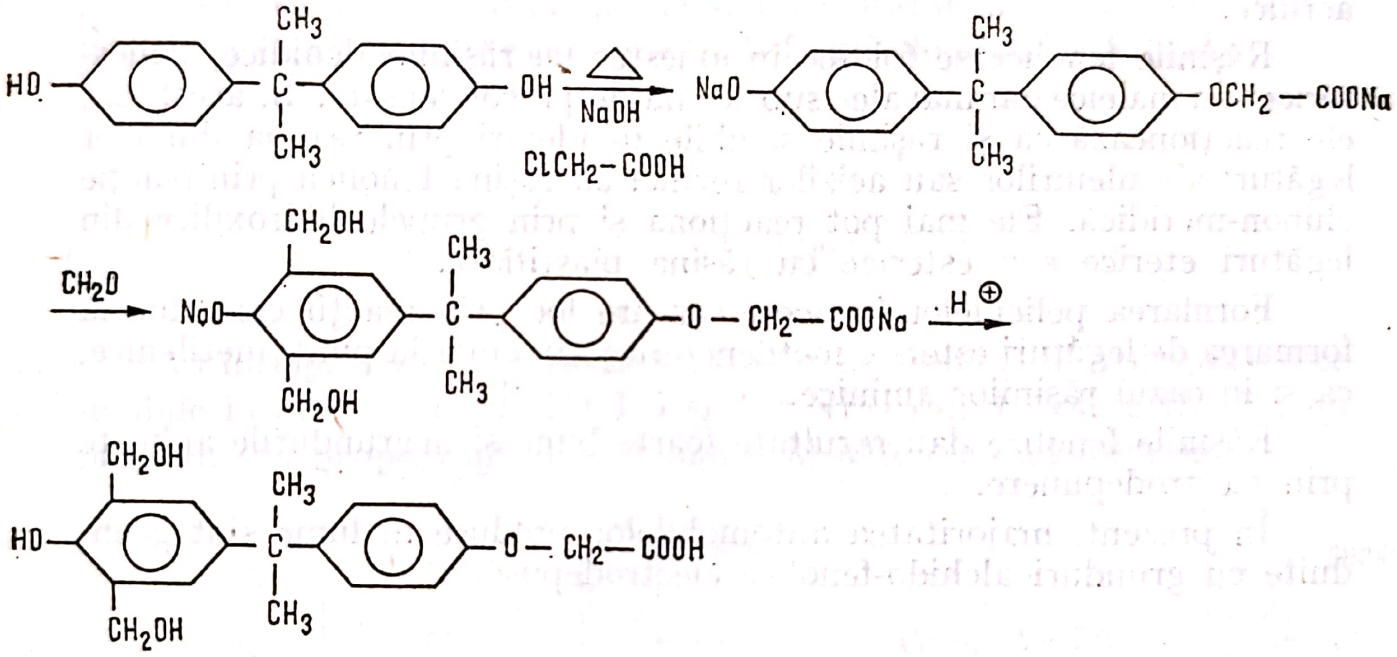
Scanned with OKEN Scanner

cu masă moleculară scăzută și care mai pot reacționa cu formaldehida în pozițiile 4 respectiv 6 (dacă acestea nu sînt blocate cu radicali alchilici).

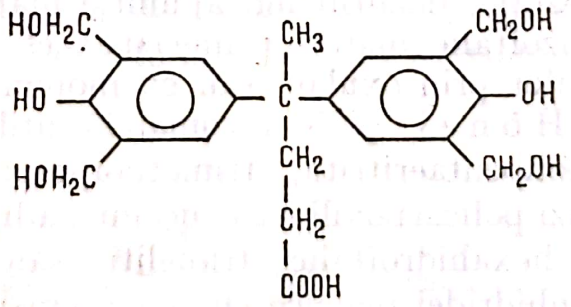
Rezolii cu mase moleculare scăzute ai fenolului, crezolilor sau xilenolilor pierd însă repede solubilitatea în apă în timpul depozitării.

Fenolii alchilați cu radicali alchilici voluminoși dau produse mult mai stabile și mai compatibile cu rășinile solubile în apă, astfel încît, deși rezolii lor sînt limitat solubili în apă, ei pot fi folosiți ca rășină reactivă în combinație cu rășini alchidice solubile în apă.

H ö n e l [110] a îmbunătățit solubilitatea în apă a rezolilor, alchilfenolilor (ca de ex. paratertbutil sau octilfenolul) sau fenolilor cu structură mai complicată, prin reacția cu acid monocloracetic a fenolului înainte de condensarea cu formaldehidă



Un derivat de acest tip se obține și din acid difenolic care este acidul 4,4-bis (4-hidroxifenil) — pentanoic care după condensare dă un rezol cu formula



O altă posibilitate de a utiliza fenolicarboxilații este condensarea alchilfenolilor cu acid salicilic.

Scanned with OKEN Scanner

Utilizarea unor baze tari (NaOH, KOH) pentru catalizarea reacției de policondensare dă produse cu o stabilitate îmbunătățită dar mai sensibile la apă.

Rășinile fenolice sînt cele mai utilizate rășini coreactive pentru producerea vopselelor solubile în apă; ele dau cea mai mare rezistență la coroziune a peliculelor, de peste 250 ore la ceață salină și 1000 ore în camerele de climă.

Rășinile fenolice necesită însă temperaturi mai ridicate de uscare (180—200°C) decît cele aminice (130—140°C). Din cauza îngălbenirii peliculei care are loc la temperaturi ridicate, rășinile fenolice se pot folosi numai în grunduri, iar cele aminice se folosesc și în emailuri sau vopsele într-un singur strat, mai ales în combinații cu rășinile acrilice.

Rășinile fenolice se folosec în amestec cu rășinile alchidice, poliesterice sau maleice dar mai ales sub formă de precondensate. În acest caz, ele reacționează ca și rășinile solubile în uleiuri prin reacția dublelor legături ale uleiurilor sau acizilor rezinci cu rășina fenolică prin reacție chinon-metidică. Ele mai pot reacționa și prin grupele hidroxilice din legături eterice sau esterice cu rășina plastifiată.

Formarea peliculelor în acest caz are loc prin reacții care duc la formarea de legături esterice metileneterice sau chiar la punți metilenice, ca și în cazul rășinilor aminice.

Rășinile fenolice dau rezultate foarte bune și în grundurile aplicate prin electrodepunere.

În prezent, majoritatea automobilelor produse în lume sînt grunduite cu grunduri alchido-fenolice electrodepuse.

9.2.3. RĂȘINI ALCHIDICE ȘI POLIESTERICE

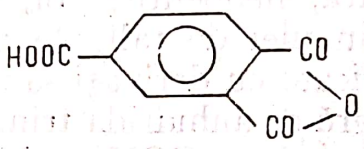
Rășini alchidice sau poliesterice solubile în apă se pot obține fie în condiții blînde de reacție, fie utilizînd anumite materii prime ca acizii tricarboxilici, acidul izoftalic, materii prime cu exces de grupe hidroxilice, fie modificarea rășinilor prin oxidare sau cu monomeri hidrofili sau cu polietilenglicoli. H. H ö n e l [107] recomandă utilizarea unor polioli ca pentaeritrită, polipentaeritrită, trimetilolpropan, tetrametilciclohexanonă, a unor acizi policarboxilici ca succinic, adipic, sebacic, maleic, izoftalic, ortoftalic, hexahidroftalic, trimelitic sau produși de adiție DIELS-ALDER a anhidridei maleice cu acizi grași sau acizi rezinici. Rășina alchidică se realizează la un indice de aciditate ridicat (50—70 mg KOH/g și un indice hidroxil de 180—200 respectiv 4,5—8,5 %

Scanned with OKEN Scanner

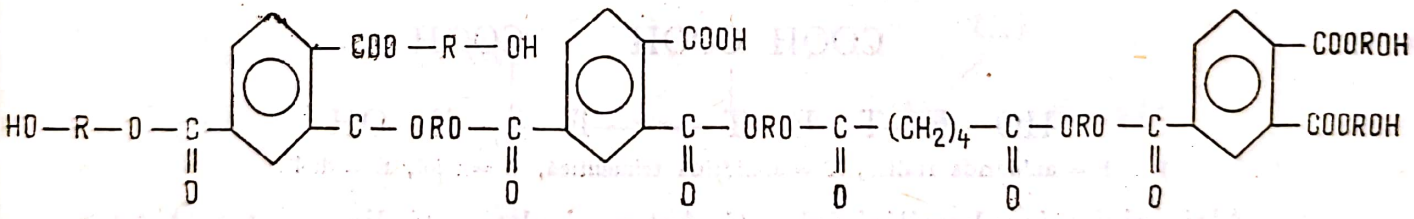
grupe OH. Depășirea acestor valori îmbunătățește solubilitatea rășinii dar influențează nefavorabil fluiditatea ei și compatibilitatea cu rășinile coreactive fenolice sau aminice.

A fost propusă și utilizarea acidului izoftalic. Se mai propune utilizarea acizilor tetrahidroftalic, endometilentetrahidroftalic etc. Acești acizi în condții blînde de reacție dau numai semiesteri care lasă un număr important de grupări carboxilice libere pentru neutralizare cu baze azotoase. Din cauza capacității mici de rezistență a acestor semiesteri astfel de produse nu pot fi folosite decît la aplicare cu pensula în vopsele decorative.

Acizii tricarboxilici sînt indicați deoarece permit ușor menținerea unor indici de aciditate ridicați. Cel mai des citat de literatură este acidul trimelitic (1,2,4-benzentricarbonic) sub formă de anhidridă (TMA).

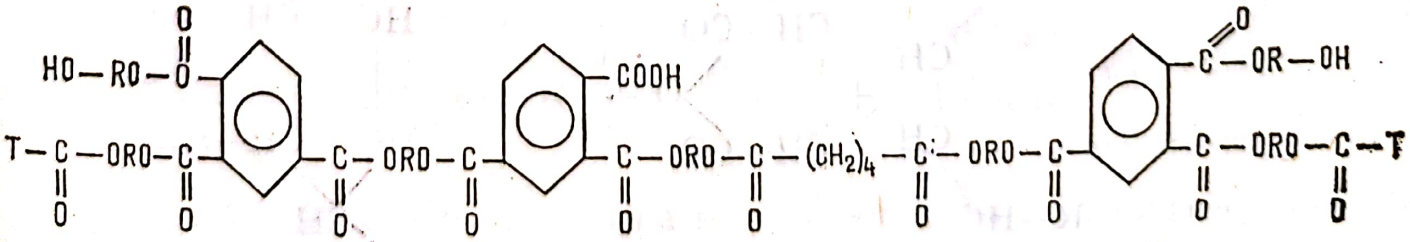


Au fost propuse pe această bază diferite formule de rășini alchidice solubile în apă ca de ex. 371 PG și 371 NPG din 3 moli TMA, 7 moli propilen sau neopentilglicol și 1 mol acid adipic avînd formula:



R = radical de neopentilglicol

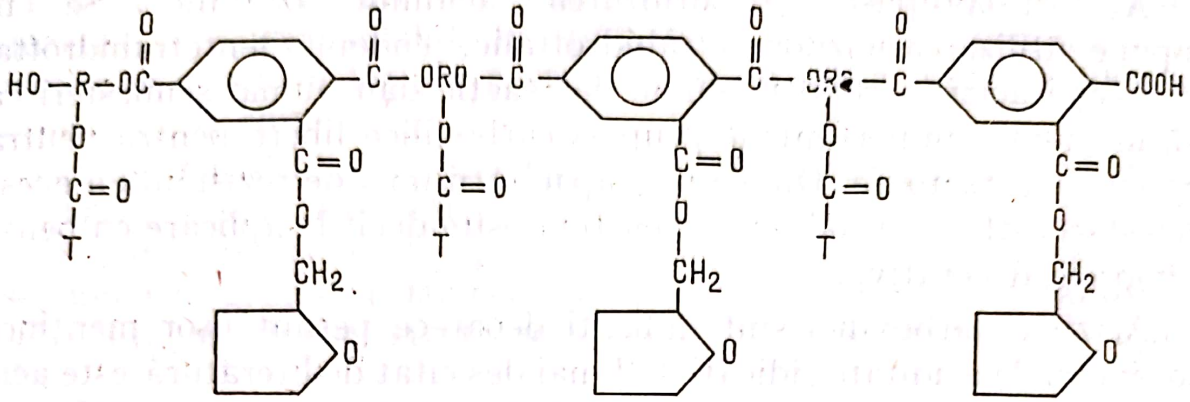
— 3712 NT din 3 moli TMA, 7 moli neopentilglicol, 1 mol acid adipic și 2 moli acizi grași de ulei de tall cu formula:



în care R = radical de neopentilglicol și T = radical de acid gras de ulei de tall;

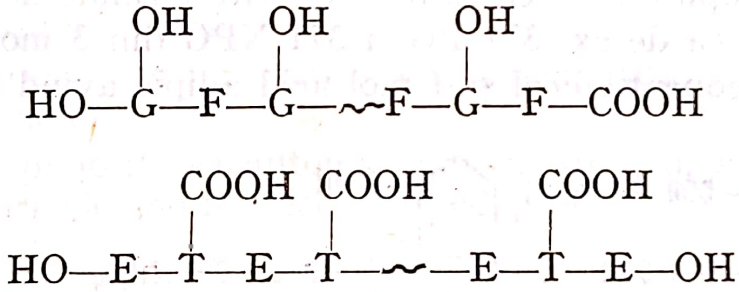
Scanned with OKEN Scanner

— WSAD-1 și WSAD-2 obținute din anhidridă trimelitică, ulei de floarea soarelui, trimetiloletan (sau propan), acid benzoic și alcool tetrahidrofurfurilic cu structura:



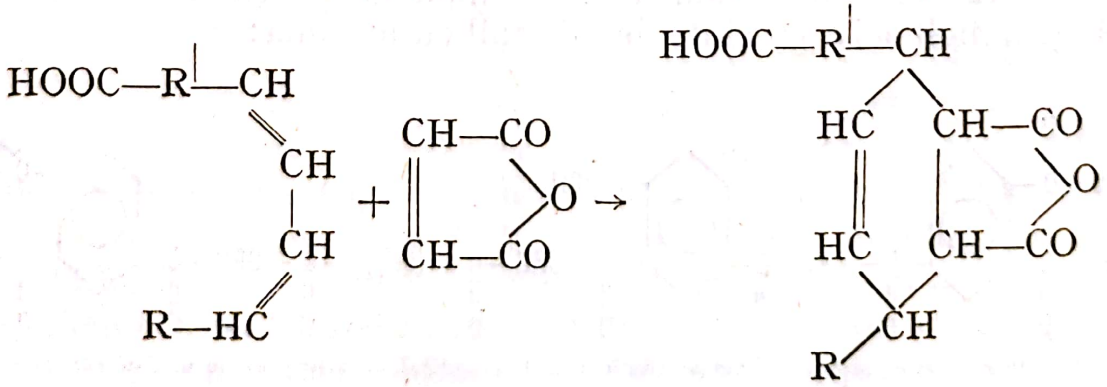
cum și alte rășini care conțin anhidridă trimelitică, anhidridă ftalică, acid izoftalic, pentaeritrită, neopentilglicol, trimetilolpropan, bisfenol hidrogenat, acizi grași din ulei de tall, de cocos, de floarea soarelui, acid benzoic uneori modificate cu derivați sau oligomeri acrilici.

Brett [111] consideră că anhidrida trimelitică conduce la o distribuție mai favorabilă a grupelor COOH pe lanțul macromolecular deci o solubilitate în apă mai bună decît anhidrida ftalică.

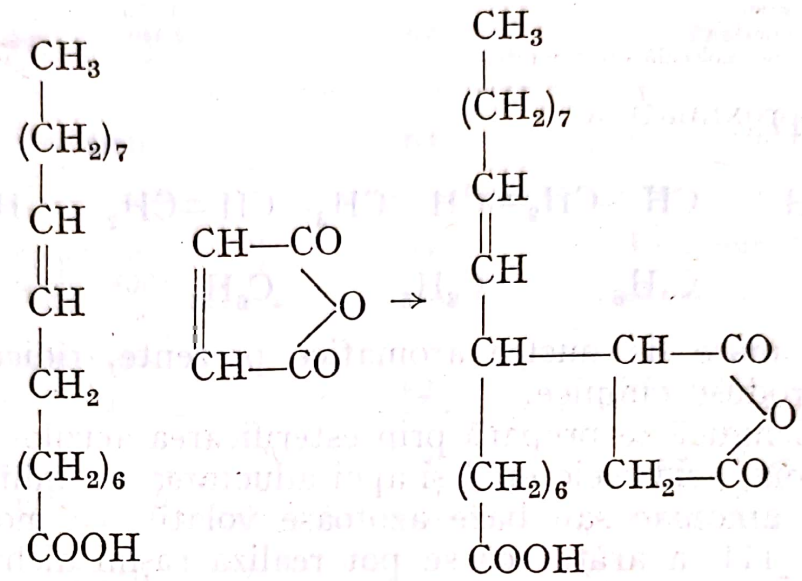


F = anhidrida ftalică, T = anhidridă trimelitică, G = triol, E = diol).

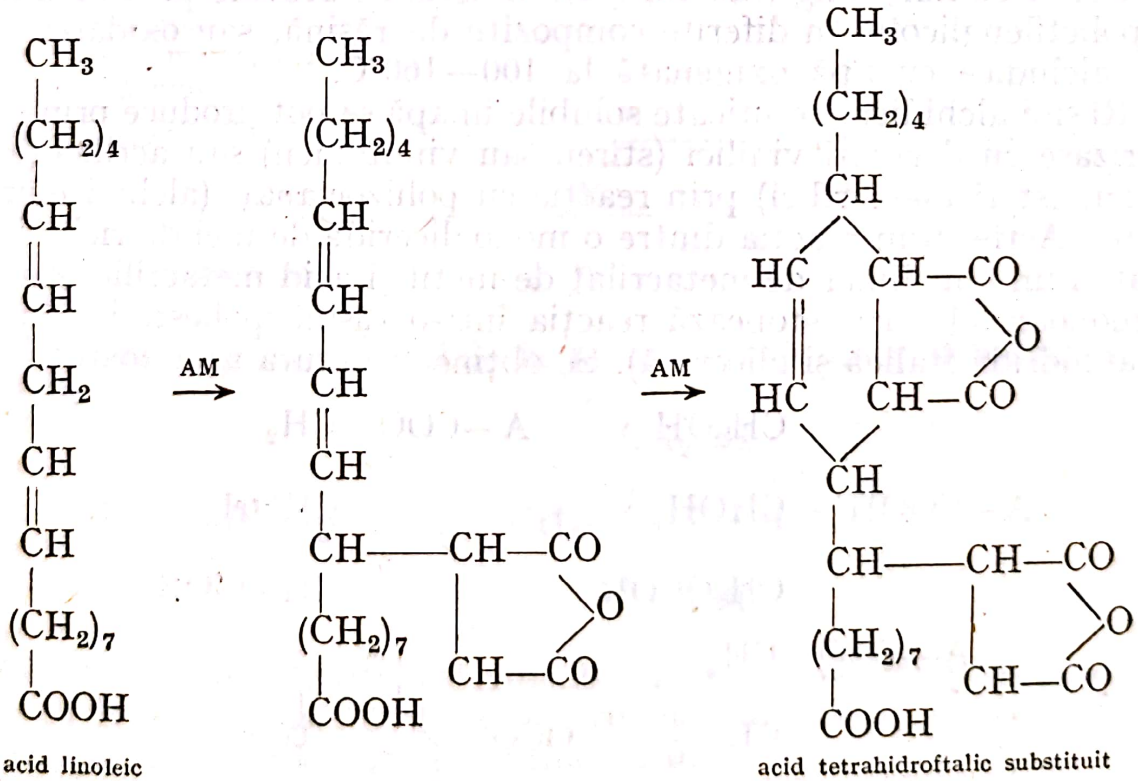
Alți acizi tricarboxilici folosiți sînt acei obținuți din reacția DIELS-ALDER a unor acizi grași nesaturați cu anhidridă maleică (denumirea comercială ADMERGINAT).



Acizii tricarboxilici pot fi realizați și în situ în cursul sintezei rășinei din acizi grași naturali sau acizi rezinici cu anhidridă maleică, cînd are loc o reacție DIELS-ALDER cu legăturile duble conjugate dînd un acid tertahidroftalic substituit sau o reacție de adiție-substituire cu legăturile duble izolate cînd se obține un derivat de acid succinic:



acid oleic — anhidridă succinică substituită



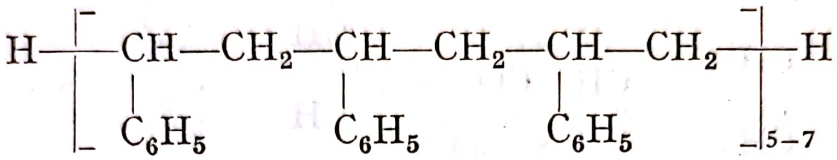
acid linoleic — acid tetrahidroftalic substituit

În loc de anhidridă maleică se mai pot folosi acid fumaric, acid metacrilic, acid itaconic, mezaconic sau citraconic [70].

Ca materii prime cu exces de grupe hidroxilice se poate utiliza poliolul polimer obținut din stiren și alcool alilic cu denumire comercială RJ-100 sau RJ-101 cu caracteristicile:

	RJ–100	RJ–101
Conținut în grupe hidroxilice,%	5,7 ± 0,2	7,7 ± 0,3
Masă moleculară		
– medie numerică	1 500	1 150
– medie gravimetrică	2 340	1 700
Funcționalitate medie pe moleculă (în greutate)	7,8	7,8

cu formula aproximativă:

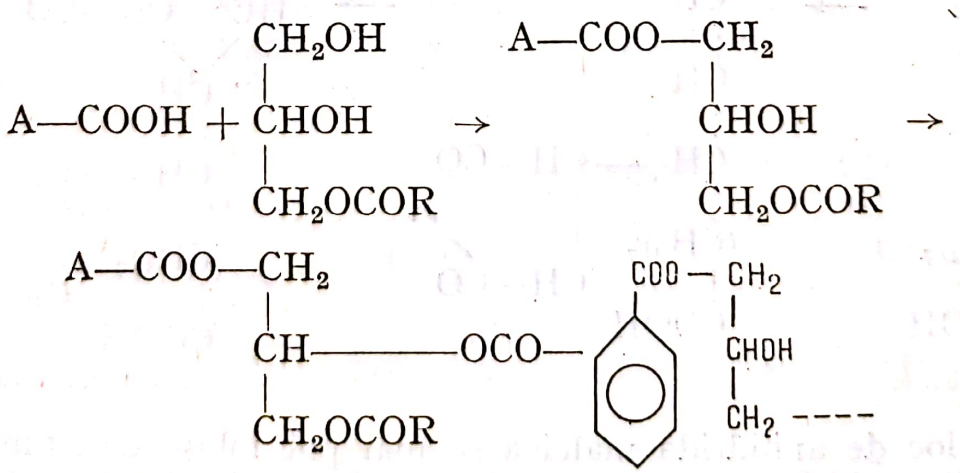


Numărul mare de nuclee aromatice prezente, ridică stabilitatea peliculei la produse chimice.

Rășina alchidică se prepară prin esterificarea acizilor grași vegetali (din ulei de soia, acid oleic etc.) și apoi aductarea cu anhidridă maleică și solvirea în amoniac sau baze azotoase volatile ca morfolina [112].

Brett [111] a arătat că se pot realiza rășini alchidice cu grad înalt de policondensare, dar solubile în apă, dacă se introduc în compoziția ei polieteri cu lanț lung (tabelul 9.2). O serie de brevete prevăd utilizarea polietilenglicolul în diferite compoziții de rășină, sau oxidarea rășinilor alchidice cu apă oxigenată la 100—160°C.

Rășini alchidice modificate solubile în apă se pot produce prin copolimerizare cu derivați vinilici (stiren sau viniltoluen) sau acrilici (esteri acrilici, esteri metacrilici) prin reacție cu poliizocianați (alchidice uretanizate). Astfel prin reacția dintre o monogliceridă de ulei de ricin hidrogenat și un oligolimer de metacrilat de metil și acid metacrilic se obține un monoalcool care stopează reacția într-o rășină poliesterică (de ex. din anhidridă ftalică și glicerină). Se obține structura următoare:



unde A = coopolimer acrilic și R = radical de acid gras [113].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.2. **Influența polieterglicolilor asupra solubilității în apă a unor rășini poliesterice**

Compoziția rășinii	Indice de aciditate	Solubilitate în apă
Acid adipic-etilenglicol	62	Insolubil
Acid adipic-dietilenglicol	63	Greu solubil
Acid adipic-polietilenglicol 400	64	Ușor solubil
Acid succinic-etilenglicol	62	Insolubil
Acid succinic-polietilenglicol 400	63	Ușor solubil
4,5 moli anhidridă ftalică 1,0 moli acid adipic 3,66 moli glicerină 1,5 moli glicoli propilen glicol	58	Insolubil
dietilenglicol	56	Slab tulbure
trietilenglicol	46	Solubil

Ca materii prime utilizabile la fabricarea rășinilor poliesterice mai sînt citate:

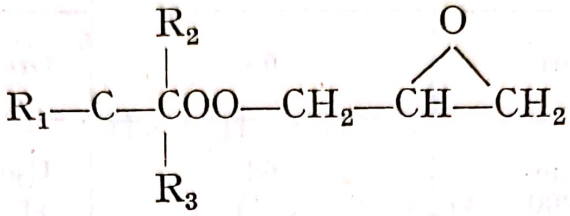
— acidul dimetilpropionic $CH_3—C(CH_2OH)_2—COOH$

al cărui carboxil terțiar greu esterificabil rămîne disponibil pentru neutralizare cu baze azotoase, în timp ce grupele hidroxilice pot participa la policondensare. Se folosește la obținerea unor alchidice solubile în apă cu uscare la aer;

— neopentilglicolul, 2,2,4-trimetil 1,3-pentandiolul care prin structura lor cresc rezistența la hidroliză și la temperatură a alchidelor;

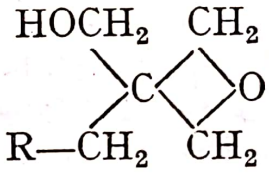
— Tris (hidroximetil) aminometan poate fi folosit ca poliol și în același timp ca agent de neutralizare.

Unii derivați epoxidici pot da monoesteri care pot fi folosiți la producerea rășinilor poliesterice. Dintre aceștia se pot cita produsul comerical CARDURA E care este ester glicidic al unor acizi alifatici monocarboxilici cu un carbon terțiar

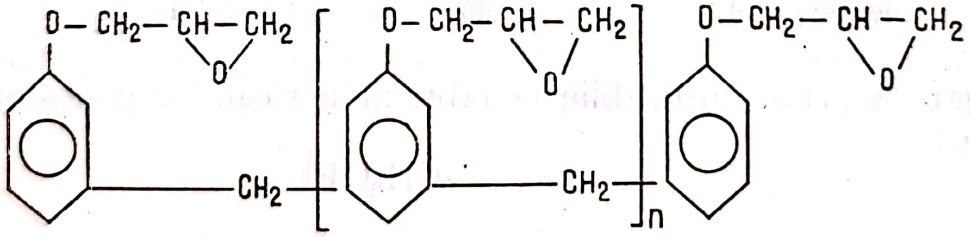


în care $R_1 + R_2 + R_3 = 9-11$ C.

Acești acizi se obțin din reacția $CO+H_2O$ sau HCOOH cu olefine (acizi KOCH). Alți polieteri sînt derivați ai trimetilenoxidului:



Ca polioli polimeri se mai pot utiliza produsele de reacție ale novolacurilor cu epiclorhidrina.



Rășinile solubile în apă comerciale sînt, de obicei, amestecuri sau precondensate. Astfel produsele RESHYDROL care sînt alchido-fenolice (tipurile P 411; P 420; P421; E 452) sau alchido-melaminice (tipurile M 471; M 490; M 491), ALKYDAL R 40 W, F 50 W și U 200 W (alchidic uretanizat), SYNSILATE etc.

Rășinile solubile în apă produse în țara noastră sînt fie alchido-fenolice fie alchido-melaminice și au denumirea comercială ROMHIDROL (anexa 10).

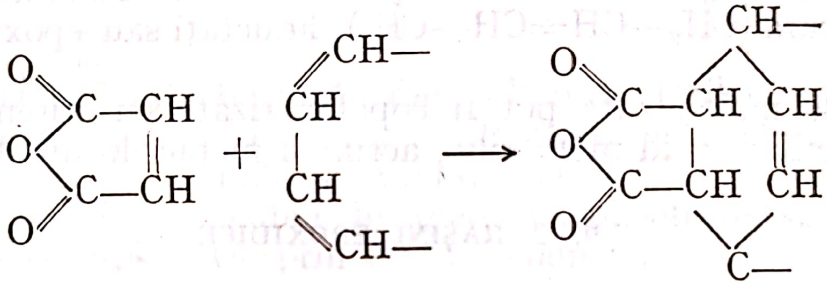
Scanned with OKEN Scanner

9.3. RĂȘINI DE POLIADIȚIE SOLUBILE ÎN APĂ

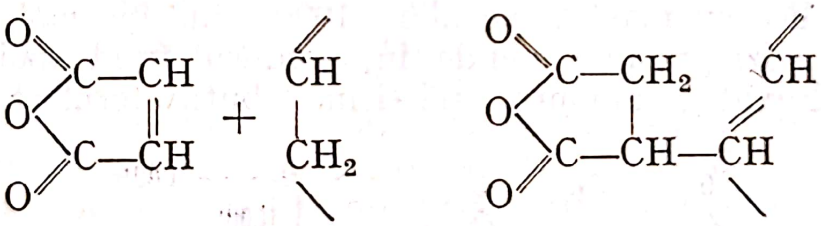
Din această categorie fac parte rășinile epoxidice, uleiurile maleinizate și rășinile poliuretanice.

9.3.1. ULEIURI MALEINIZATE

În anul 1936 Carleton Ellis brevetează un ulei de tung tratat la 175—200°C cu anhidridă maleică și dizolvarea produsului în hidroxid de amoniu. Mult mai tîrziu prin studiile sistematice ale PAN AMERICAN TUNG RESEARCH and DEVELOPMENT LEAGUE [105], Morrel și Samuels Plimmer și Miller [105], Hönels-a stabilit că au loc, după natura uleiului folosit, fie reacții tip Diels-Alder (sinteză dien) prin care se obține un derivat al anhidridei tetrahidroftalice:



fie o reacție simplă de adiție prin care se obține un derivat al anhidridei succinice



Studiile ulterioare au condus la utilizarea și a altor uleiuri vegetale ca uleiul de in, uleiul de ricin, soia, pește măsline, ricin deshidratat, soia izomerizat, tall, oiticica cum și a colofoniului.

Aducții se esterifică mult mai repede decît produsele din care provin. Astfel, aductul colofoniului se esterifică la 120°C de 5—10 ori mai repede decît colofoniul și la același carboxil [68, 88, 89, 106].

După maleinizare se constată că indicele de aciditate determinat prin analiză este mai mic decît acela calculat (tabelul 9.3) [113].

Aductarea uleiurilor se poate face și după ce acestea au fost modificate prin copolimerizare cu stiren, metilciclopentadienă sau ciclopentadiena sau chiar cu prepolimeri (de ex. de ciclopentadienă cu metil ciclopentadienă și stiren) [114].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.3. **Indicii de aciditate ai uleiului de tung maleinizat**

Ulei maleinizat			Temperatura de reacție	Indice de aciditate	
Tip ulei	Agent de maleinizare	Raport 1:2		Calculat	Analizat
Tung	anhidridă maleică	85: 15 90: 10 80: 20	180 180 220	172 115 229	94 67 159
Tung	acid fumaric	95: 5,9 80: 23,7	180 220	57 221	56 167

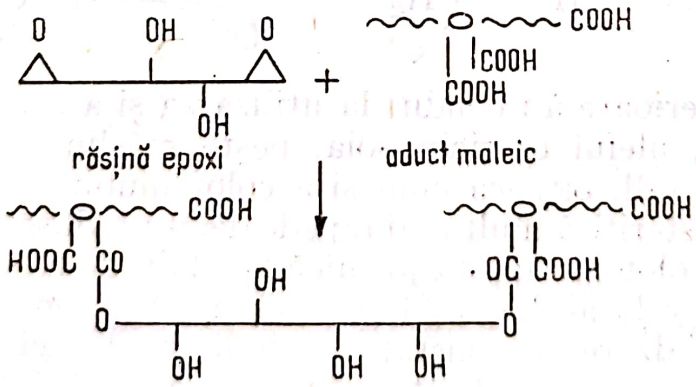
Se pot folosi uleiuri reesterificate de exemplu cu pentaeritrită sau esteri micști cu acizi rezinici și pentaeritrită în loc de uleiuri [107]; de asemenea, lianți sintetici ca oligomeri ai butadienei avînd predominantă structura $(CH_2—CH=CH—CH_2)_n$ aductați sau epoxidați și aductați [115].

Uleiurile maleinizate pot fi copolimerizate cu stiren, viniltoluen, esteri metacrilici, acid metacrilic, acrilo și metacrilo nitril [116].

9.3.2. RĂȘINI EPOXIDICE

Realizarea unor rășini epoxidice solubile în apă este descrisă în literatura de specialitate [117, 118, 119].

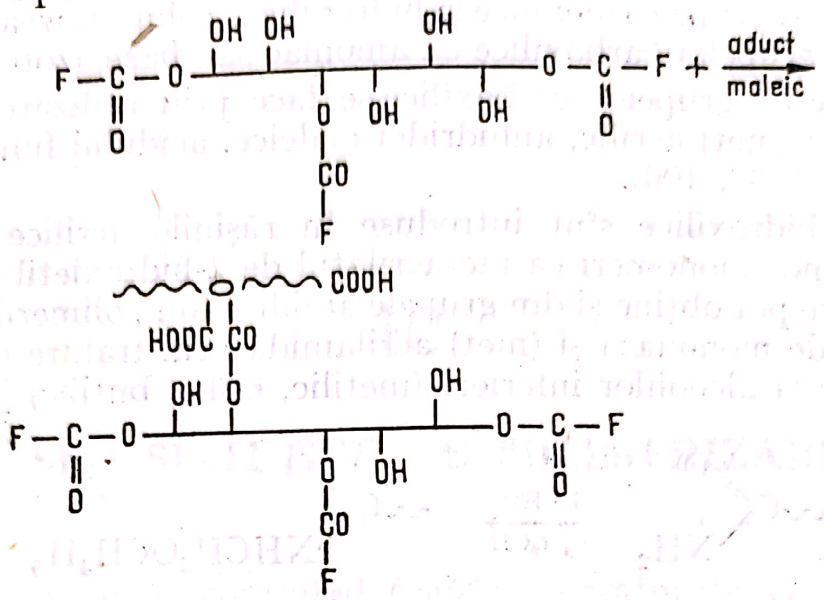
Rășina DX-15 este obținută prin esterificarea completă a unei rășini epoxidice cu masă moleculară 1000 (din bisfenol *A* și epiclorhidrină) cu acizi grași de ulei de in, produsul fiind apoi maleinizat și solvit în hidroxid de amoniu, apă și monobutil eterul etenglicolului.



Rășina DX-16 ese obținută prin esterificarea parțială a aceleiași rășini epoxidice cu acizi grași din ulei de in, esterificarea restului de grupe hidroxilice libere cu anhidridă ftalică dînd ftalați monoesteri și solubilizarea în monobutileterul, etilenglicolului, hidroxid de amoniu și apă. Rășina

Scanned with OKEN Scanner

DX-31 este tot o rășină epoxidică esterificată parțial cu un acid monocarboxilic și apoi cu un aduct maleic al acizilor grași din ulei de in.



Rășina DX-27 este obținută din anhidrida ftalică — esterul glicidilic al unor acizi grași sintetici (C_9—C_{11}) cu carboxilul legat la un carbon terțiar, — glicerină — anhidridă succinică etc.

Rășinile epoxidice solubile în apă sînt folosite astăzi practic mai ales în vopselele aplicabile prin electrodepunere.

9.3.3. RĂȘINI POLIURETANICE

D. Dieterich și colaboratorii prezintă [125] principiul obținerii unor rășini poliuretanice solubile în anumiți solvenți organici polari ușor volatili și care sînt diluabile cu apă.

Prin eliminarea solvenților organici se formează un latex poliuretanic stabil. Dispersia rășinii în apă nu conține stabilizatori sau agenți emulgatori, mărimea particolelor dispersate fiind de 5—10 microni. Astfel se citează un produs obținut prin adiția la 4,4-difenilmetandiizocianat a unei rășini poliesterice saturate (din acid adipic și etilenglicol) și apoi a acidului 2,4 diaminobenzensulfonic. Produsul de reacție se diluează cu acetonă se neutralizează cu trietanolamină, se diluează cu apă și se separă acetona prin distilare.

Produsele nu sînt încă utilizate practic.

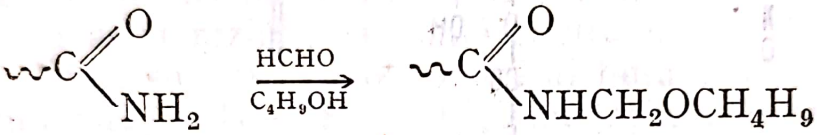
9.4. RĂȘINI DE POLIMERIZARE SOLUBILE ÎN APĂ

Din această categorie de produse sînt cunoscute în primul rînd rășinile acrilice. Există deasemenea produse vinilice solubile în apă (alcool polivinilici, polivinilpirolidonele etc.) dar care nu sînt folosite ca substanțe peliculogene decît în cazuri foarte rare.

Pentru a obține solubilitatea în apă a rășinilor acrilice ele trebuie să aibă o masă moleculară scăzută 5 000—15 000 și să conțină fie grupe carboxilice fie și grupe carboxilice și hidroxilice. Solubilizarea are loc prin neutralizarea grupelor carboxilice cu amoniac sau baze azotoase volatile.

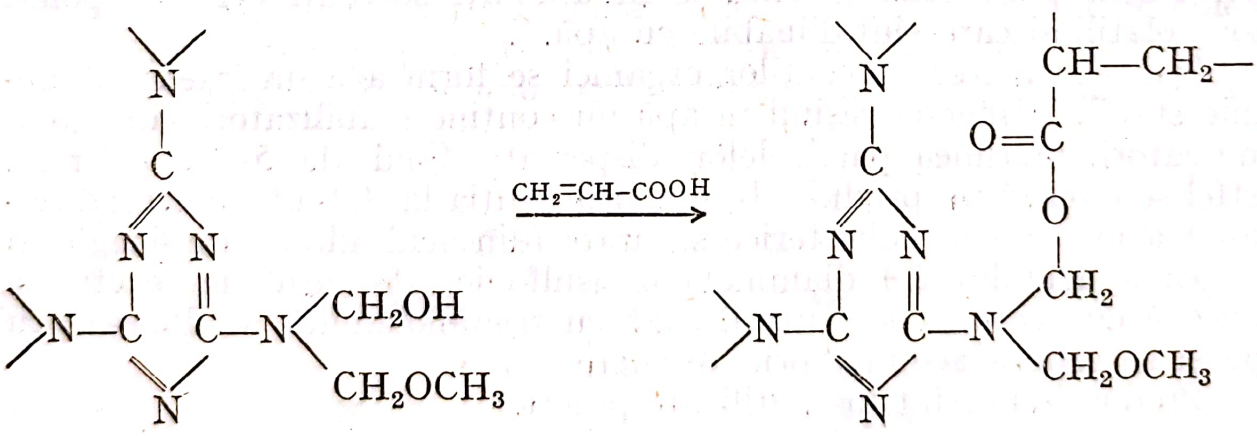
Introducerea grupelor carboxilice se face prin utilizarea ca monomer a acidului (met) acrilic, anhidridei maleice, acidului fumaric, acidului itaconic [77, 97, 100].

Grupele hidroxilice sînt introduse în rășinile acrilice direct prin intermediul unor monomeri ca metacrilatul de 2-hidroxietil sau 2-hidroxipropil. Ele se pot obține și din grupele amidice din polimerii care conțin în amestecul de monomeri și (met) acrilamida prin tratare cu formaldehidă în prezența alcoolilor inferiori (metilic, etilic, butilic) [120].



Pentru micșorarea pericolului de gelifiere odată cu metilolarea rășinilor acrilice cu grupe amidice se poate face și o reacție parțială a grupelor carboxilice cu etilenoxid.

O altă cale de introducere a monomerilor acrilici în rășini sintetice este aceia a tratării unui precondensat melamino-formaldehidic cu acid acrilic: [121].



Același procedeu poate fi aplicat condensatelor ureoformaldehidice sau unei tetrametillolglioxal diureine [122].

Rășinile acrilice solubile în apă se fabrică și la noi în țară. În străinătate ele sînt comercializate sub denumirea BAYCRYLW LUHYDRAN SYNOCRYL.

Scanned with OKEN Scanner

10

RĂȘINI SINTETICE DE POLIMERIZARE

Compușii organici conținînd legături nesaturate ca de exemplu C=C, C≡C, C=N, C≡N, C=O, prezintă în general o tendință de a polimeriza printr-o reacție de adiție. Industrial, au importanță în special monomerii care conțin legături olefinice, datorită în primul rînd costului scăzut, ușurinței de obținere în stare pură și unui control simplu al reacției de polimerizare. Polimerii de acest tip sînt cunoscuți și sub denumirea de polimeri vinilici și cuprind polimerii de la etilenă la derivați acrilici, fiind obținuți prin polimerizarea grupei vinilice. Polimerizarea este termenul consacrat acestei metode de obținere a macromoleculelor. În esență procesul este o poliadiție, unde moleculele nesaturate, denumite monomeri, sînt convertite în lanțuri moleculare lungi, în care dublele legături au dispărut practic, dar toate celelalte aspecte ale monomerilor individuali rămîn intacte. Astfel polimerul format este mult mai dependent de proprietățile blocurilor individuale decît în cazul polimerilor sau peliculelor care sînt formate prin condensare, oxidare sau prin altă reacție chimică. Din aceleași motive, acești polimeri tind să se formeze ca lanțuri moleculare, lungi, de obicei încolăcite cu un minim de reticulare. Acest tip de structură definește polimerii termoplastici și indică cristalinitatea ca un factor minor sau major al structurii moleculare. În terminologia tehnică, diferitele tipuri de polimeri vinilici pot fi clasificați ca homopolimeri, copolimeri, terpolimeri etc. Un homopolimer este format dintr-o singură specie de monomer. Un copolimer este un amestec chimic, dar omogen, prin amestecarea sau contopirea a două sau mai multe specii de monomeri. Termenii de terpolimeri, quadripolimeri etc. se referă la trei, patru etc. monomeri legați chimic și intercontopiți prin procesul de polimerizare. Este caracteristic faptul că toți monomerii intră în reacția de polimerizare la viteze diferite, astfel că

Scanned with OKEN Scanner

copolimerii pot fi neuniformi în compoziție, dacă nu se iau precauții speciale în timpul fabricării, pentru a se obține o compoziție moleculară uniformă.

Reacția de polimerizare este, de obicei, realizată sub presiune moderată sau înaltă, în reactoare specifice la temperaturi de la —50 la 150°C. Reacția este generată de produse ce generează radicali liberi, ca peroxizii. În anumite cazuri se folosesc cu același efect raze cu lungime de undă scurtă. În cele mai multe cazuri există în mediul de reacție un purtător nereactiv al monomerului și al polimerului format [142]. pH-ul reacției este uneori important, în special la formarea latexurilor. Presiunea ridicată și temperatura scăzută promovează obținerea de molecule lungi sau de mase moleculare ridicate. Produse saturate miscibile cu monomerii acționează ca agenți de transfer al lanțului pentru a limita creșterea masei moleculare.

10.1. ETILENE SUBSTITUITE

Un studiu amănunțit al proprietăților chimice și fizice ale materialelor prezentate în tabelul 10.1 și ale copolimerilor lor acoperă în general domeniul polimerilor termoplastici pentru pelicule, mase plastice, adezivi, cauciucuri sintetice și fibre folosite în prezent. Polimerii se întind de la polietilena înalt extensibilă sau cauciucul sintetic înalt elastic la materiale dure ca polistirenul, policlorura de vinil sau unii poliesteri acrilici. Polietilenele respective prezintă un domeniu larg de solubilitate, de la politetrafluoretilena complet insolubilă la polimeri complet solubili în diferiți solvenți ca hidrocarburi aromatice, cetone, esteri, alcooli și chiar apă. Acest domeniu larg de proprietăți fizice și chimice se datorește următorilor factori:

— mărimea și gradul de polaritate a grupei grefate pe lanțul polimeric;

— lungimea lanțului polimeric sau masa moleculară;

— poziția relativă a lanțurilor de polimeri unul față de altul.

Aceste principii fundamentale au fost discutate în capitolul 1. Ele au o importanță deosebită pentru cei care se ocupă cu formularea produselor peliculagene. De exemplu, dacă considerăm polietilena, ea este un material nepolar fără grupe grefate marginal și este din acest motiv sensibilă la solvenți nepolari. În același timp poate fi puternic extinsă. Cînd polietilena este întinsă, ea prezintă o rezistență la rupere superioară, analiza la raze X prezentînd o structură cristalină. În general, lanțurile de polietilenă sînt încolăcite și nu întinse sau paralele una față

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 10.1. **Etilene substituite**

Monomer	Unitate monomer	Polimer
Etilenă	$-CH_2-CH_2-$	Polietilenă
Clorură de vinil	$-CH_2-CH(Cl)-$	Policlorură de vinil
Acetat de vinil	$-CH_2-CH(O-C(=O)-CH_3)-$	Poliacetat de vinil
Alcool vinilic	$-CH_2-CH(OH)-$	Polivinilalcool
Clorură de viniliden	$-CH_2-C(Cl)_2-$	Policlorură de viniliden
Tetrafluoretilenă	$-CF_2-CF_2-$	Politetrafluoretilenă
Clortrifluoretilenă	$-CF_2-CFCl-$	Policlortrifluoretilenă
Eteri vinilici	$-CH_2-CH(O-R)-$	Polivinilieteri
Vinilacetali	$-CH_2-CH(O-C(H)(H)-O)-CH_2-CH(O-C(H)(H)-O)-$	Polivinilacetali
Vinilbenzen (Stiren)	$-CH_2-CH(C_6H_5)-$	Polistiren
Acrilonitril	$-CH_2-CH(CN)-$	Poliacrilonitril
Esteri acrilici	$-CH_2-CH(C(=O)-O-R)-$	Poliacrilați
Esteri metacrlici	$-CH_2-C(CH_3)(C(=O)-O-R)-$	Polimetacrilați
Divinil (butadiena)	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$	Cauciuc sintetic
Izopren	$-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-$	Cauciuc natural

Scanned with OKEN Scanner

de alta. După întindere ele devin mult mai compacte și simetria moleculei permite un aranjament simetric sau cristalin. Lanțurile sînt prea lungi pentru a permite un grad ridicat de cristalinitate, ca de exemplu în cazul cerurilor de parafină, dar au o cristalinitate suficientă pentru a crește rezistența la rupere.

Alte două materiale prezintă extreme față de polietilenă și anume politetrafluoretilena și polivinilalcoolul. În primul caz, există un grad ridicat de simetrie ca și în cazul polietilenei, dar cei patru atomi de fluor sînt puternic polari, provoacă forțe puternice de atracție între lanțurile de polimeri și un grad mai ridicat de cristalinitate. În cazul polivinilalcoolului, simetria este perturbată de grupa hidroxil a fiecărei unități de monomer. Această grupă este polară și atrage moleculele de apă cu suficientă forță și învinge forțele de hidrogen mai slabe dintre lanțurile macromoleculelor. În consecință. alcoolul polivinilic are un grad ridicat de solubilitate, spre deosebire de lanțurile de politetrafluoretilenă care sînt foarte compacte și strînse una de alta prin forțe secundare de valență și pe care solvenții obișnuiți nu le pot despărți.

Ceilalți compuși din tabelul 10.1 pot fi considerați ca fiind situați între extremele polietilenă, politetrafluoretilenă și alcool polivinilic. Prezența clorului în politrifluoretilenă reduce cu ceva simetria politetrafluoretilenei cu o reducere ușoară a temperaturii de fuziune și o creștere a solubilității. Prezența unui atom de clor în policlorura de vinil schimbă considerabil simetria polietilenei și duce la creșterea forțelor de coeziune între lanțurile polimerilor datorită polarității lor. Pentru că clorul arată o atracție redusă față de apă, policlorura de vinil nu este influențată de apă. O situație similară este în cazul poliacrilonitrilului, dar nu și în cazul poliacetatului de vinil. Grupa acetil este relativ mare și din acest motiv împiedică formarea structurii cristaline la întindere. Grupa acetil are o atracție față de apă și de aceea polimerul este sensibil la umiditate. Partea de benzil în polistiren este, de asemenea, foarte mare, astfel că nu se obțin structuri cristaline, dar datorită efectului puternic nepolar, polistirenul nu este sensibil la apă.

Desigur că masa moleculară sau lungimea lanțurilor de polimeri sînt factori de importanță. Acest lucru este foarte evident dacă se reamintește că monomerii sînt gaze sau lichide volatile la temperatura camerei. Din acest motiv, nu numai gradul de polimerizare dar și uniformitatea masei moleculare este importantă. O cantitate relativ mică de material cu masa moleculară scăzută poate modifica substanțial proprietățile polimerului respectiv. Dimpotrivă, un procent redus de material cu masă moleculară mai ridicată duce la scăderea solubilității și poate produce turbiditate, instabilitate, lipsă de luciu și alte aspecte și caracteristici nedorite.

Scanned with OKEN Scanner

10.2. MATERII PRIME ȘI PROCESE

Polimerii vinilici se obțin din materii prime ca etilena, acetilena și clorul. Etilena poate fi reacționată cu clor pentru a produce dicloretanul. Aceasta poate fi cracată termic la temperaturi de la 250 la 600°C, în funcție de catalizator pentru a se obține monomerul de clorură de vinil și acid clorhidric ca subprodus. În condiții corespunzătoare acidul clorhidric reacționează cu acetilena pentru a produce același monomer de clorură de vinil. Etilena poate fi oxidată la acid acetic și aceasta combinată cu acetilena pentru a forma monomerul de acetat de vinil. Monomerul poate fi polimerizat direct sau cu alți monomeri pentru a forma copolimeri. Aceste ecuații generale sînt prezentate în fig. 10.1 și în ecuațiile (1), (2) și (3).

$$CH_2Cl—CH_2Cl \rightarrow CH{=}CHCl + HCl \qquad (1)$$

$$CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl \qquad (2)$$

$$CH{\equiv}CH + CH_3COOH \rightarrow CH_2{=}CHOOCCH_3 \qquad (3)$$

Există două tipuri de rășini vinilice care nu se pot obține direct din monomeri ci prin tratarea poliacetatului de vinil. Aceste produse sînt polivinilalcoolul și polivinilacetalii. Polivinilalcoolul se obține prin hidroliza poliacetatului de vinil și polivinilacetalii sînt produse de condensare ale alcoolului polivinilic cu aldehide.

În general, în literatură se menționează că alcoolul polivinilic se obține prin hidroliza sau prin saponificarea polivinilacetatului. De fapt, dacă reacția are loc în prezență de apă, polimerul obținut este dificil de a fi filtrat și uscat. Dacă se folosește alcool metilic ca sursă de hidroxil, produsul obținut este satisfăcător (ecuația 6). Această reacție este de fapt o alcooliză și nu o hidroliză și se realizează în prezență de catalizatori acizi sau alcalini.

$$CH_2{=}CHOOCCH_3 + H_2O \rightarrow CH_2{=}CHOH + CH_3COOH \qquad (4)$$

$$CH_2{=}CHOH \rightarrow CH_3—CHO \qquad (5)$$

$$[—CH_2—\underset{\displaystyle O—C—CH_3}{\underset{\displaystyle \|}{\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}}}—]_n + nCH_3OH \rightarrow [—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—]_n + nCH_3COOCH_3 \qquad (6)$$

Scanned with OKEN Scanner

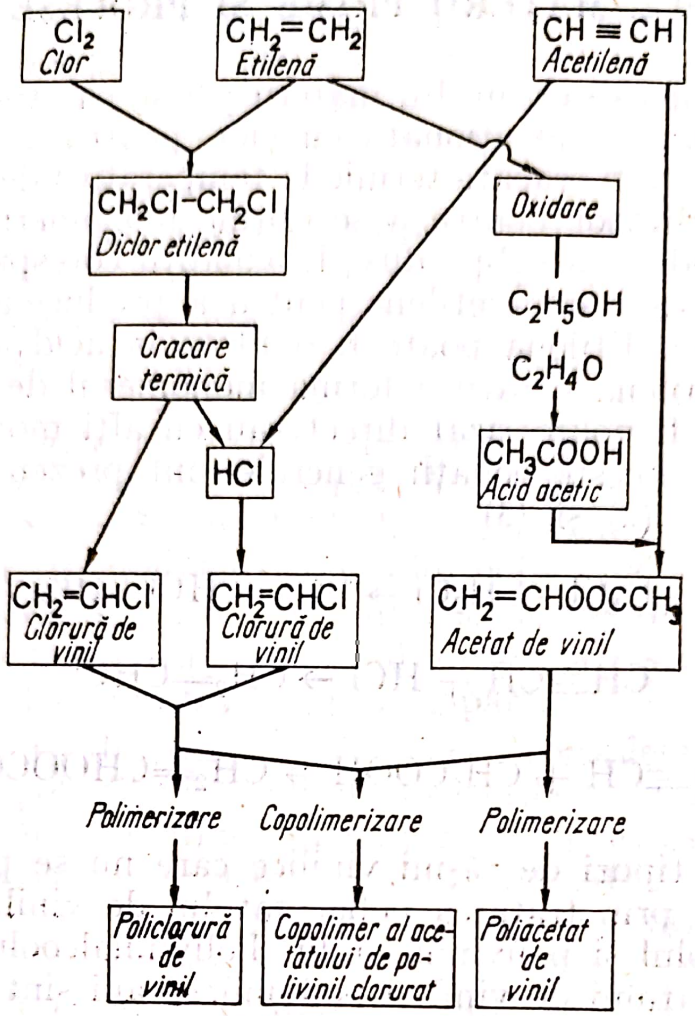


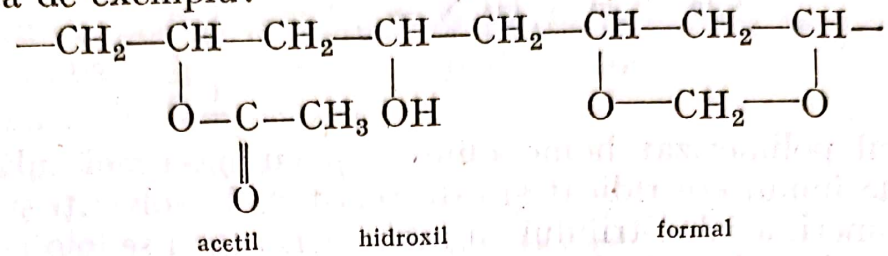
Fig. 10.1. Schema de fabricare a monomerilor.

Cei mai folosiți polivinilacetali sînt polivinilformalul, polivinilacetatul și polivinilbutiralul. Ei se obțin prin hidroliza polivinilacetatului la polivinilalcool și apoi prin condensarea grupelor hidroxilice cu o aldehidă; formaldehida produce formal; acetaldehida acetal și butiraldehida butiral (eucația 7).

$$\left[\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CH(OH)—}\right]_n + n\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \left[\text{—CH}_2\text{—CH(O—CH}_2\text{—O)—CH}_2\text{—CH—}\right] + n\text{H}_2\text{O} \qquad (7)$$

Scanned with OKEN Scanner

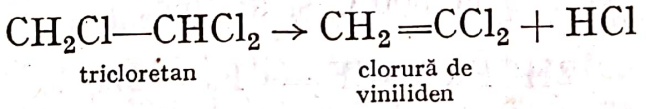
După cum s-a menționat anterior, gradul fiecărei reacții este controlat ușor, polimerii putînd fi obținuți, avînd diverse grupe de-a lungul lanțului, ca de exemplu:



acetil hidroxil formal

Înlocuirea formaldehidei cu butiraldehidă va duce la creșterea lungimii lanțului de carbon în grupele marginale și va produce un polimer mai moale și mai solubil. Rășinile pe bază de polivinilformal sînt folosite în pelicule pentru cabluri, iar polivinilbutiralul este folosit în special ca peliculă intermediară la fabricarea sticlei securit, și ca liant la grundurile anticorozive cunoscute sub denumirea de „wash primer".

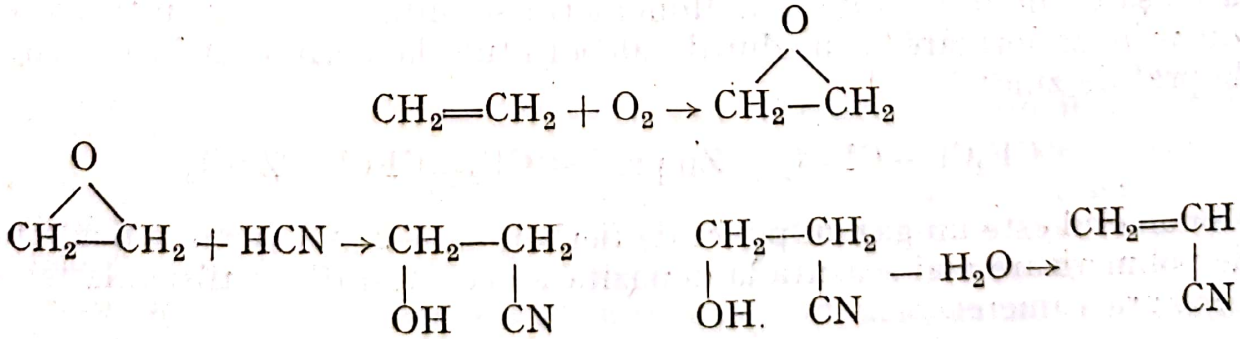
Copolimerii clorurii de viniliden se folosesc pe scară largă în peliculogene, clorura de viniliden ca atare nu este folosită datorită solubilității scăzute și a stabilității limitate la căldură și raze solare. Monomerul se poate obține prin cracarea termică a tricloretanului prin eliminare de acid clorhidric, după cum se vede în ecuația (8).



tricloretan clorură de viniliden (8)

Copolimeri ai clorurii de viniliden și ai clorurii de vinil se folosesc pe larg în mase plastice și unele peliculogene. Copolimerii care conțin un procent ridicat de clorură de viniliden sînt cunoscuți sub denumirea de Saran (anul 1937) și au fost fabricați de Dow Chemical. În anul 1943 Dow a realizat un copolimer clorură de viniliden și acrilonitril, iar mai recent există o serie de copolimeri clorură de vinil, clorură de viniliden, conținînd un procent ridicat de clorură de vinil, folosiți în special în peliculogene.

Acrilonitrilul se poate obține din etilenă prin oxidare la oxid de etilenă și apoi reacție cu acid cianhidric pentru a forma etilencianhidrina, urmată de deshidratare la acrilonitril:



Acrilonitrilul se poate obține direct prin adiția acidului cianhidric la acetilenă:

$$CH{\equiv}CH + HCN \rightarrow \quad CH_2{=}CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CN$$

Acrilonitrilul polimerizat homopolimer și cu masa moleculară ridicată are punct de înmuiere ridicat și este rezistent la solvenți și agenți chimici. Copolimerii acrilonitrilului cu monomeri activi se folosesc mult mai mult în peliculogene decît homopolimerii respectivi.

Polifluorura de vinil are o rezistență excepțională la agenți chimici, solvenți și căldură și este cunoscut sub denumirea de Teflon. În general, polifluorura de vinil se folosește sub formă de film și obiecte turnate și mai puțin ca peliculă, din cauza solubilității reduse. Cercetările efectuate în ultimii ani au permis realizarea unor forme de dirpersie, ceea ce permite aplicarea lor sub formă de peliculă. Dispersia poate fi aplicată prin pulverizare, imersie sau curgere, dar pelicula obținută trebuie încălzită la 400—485°C. Pelicula are o foarte slabă adeziune și din acest motiv necesită o suprafață netedă.

Tetrafluoretilena se obține prin piroliza monoclordifluormetanului la temperaturi de la 650 la 800°C și anume:

$$2HCF_2Cl \rightarrow CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

Politetrafluoretilena are o structură cristalină, termoplasticitate foarte redusă și nu prezintă degradare termică decît peste 500°C. Are o foarte bună flexibilitate și pentru că rezistă la toți solvenții și agenții corozivi, cu excepția metalelor alcaline topite, ar fi un material excepțional pentru peliculogene, dacă nu ar fi așa de greu de a fi aplicat. În orice caz, se presupune că fie singură fie copolimerizată cu alți monomeri, politetrafluoretilena este un material al viitorului în industria acoperirilor.

Polimerii clorotrifluoretilenei sînt ceva mai puțin rezistenți decît politetrafluoretilena, dar totuși mult mai rezistenți decît alți polimeri vinilici. Molecula nu este simetrică și polimerul nu prezintă o cristalinitate așa de mare ca Teflonul. Monomerul se obține din triclorotrifluoretan prin declorinare în mediu de alcool etilic la fierbere și în prezență de praf de zinc:

$$CF_2Cl \rightarrow CFCl_2 + Zn \text{ praf} \rightarrow CF_2{=}CFCl + ZnCl_2$$

Monomerul este un gaz cu punct de fierbere la —27,9°C și are o tendință de polimerizare mai scăzută la depozitare decît tetrafluoretilena, la temperatura camerei.

Scanned with OKEN Scanner

10.3. FORMA DE PREZENTARE A POLIMERILOR VINILICI ÎN PELICULOGENE

Pentru ca polimerii vinilici să poată fi folosiți în peliculogene, ei trebuie să poată fi prelucrați sub două forme:

— soluție într-un solvent;

— dispersați într-un mediu.

În timpul formării peliculei din produsul macromolecular aflat sub formă de soluție, solventul părăsește mediul respectiv, obținîndu-se o peliculă continuă. În cazul formării dintr-un mediu de produs dispersat sînt necesare unele precizări. În acest caz, trebuie să se ia în considerare două situații și anume: dispersii, unde mediul de dispersie este apa și care sînt denumite în general „dispersii de polimeri" și dispersii în lichide organice [143]. Această ultimă grupă se mai împarte în funcție de agentul de dispersie în „plastisoli", unde agentul este în același timp și plastifiant și „organosoli", unde un lichid organic este în amestec cu un plastifiant și formează împreună mediul de dispersie.

Dispersiile apoase, care se folosesc ca peliculogene, formează pelicula după aplicarea sub forma unui film subțire și după eliminarea apei prin evaporare. În acest proces particulele dispersate se contopesc și din acest motiv se pot întrebuința numai acei polimeri care se înmoaie sub temperatura de uscare. Există însă posibilitatea folosirii și a polimerilor duri prin plastifiere internă sau externă, astfel ca să formeze din dispersie aposă, la temperatura camerei, pelicule continue.

Dacă reticularea, respectiv uscarea peliculei are loc la temperaturi mai ridicate, se pot folosi homopolimeri, copolimeri sau amestecuri de polimeri/plastifianți cu puncte mai ridicate de înmuiere.

Plastisolii sînt dispersii ale unor produse macromoleculare în substanțe plastifiante. Produsul macromolecular trebuie să fie astfel construit, încît la temperatura camerei să fie solvit sau gonflat, dar la temperaturi superioare să gelifice rapid. În cazul policlorurii de vinil, unde formarea peliculei se poate realiza numai prin procedee dificile și care este și greu solubilă, prelucrarea prin plastisoli și organosoli este de mare importanță. După aplicarea plastisolilor pe un suport, se ridică temperatura, iar plastifiantul va solvi sau gelifia produsul macromolecular, astfel că ambele componențe să formeze o acoperire omogenă. În principiu organosolii se deosebesc de plastisoli prin aceea că conțin în afară de agentul de plastifiere și alte lichide organice ca agenți de dispersie. Aceste lichide organice pot și trebuie să solve produsul macromolecular numai la temperaturi mai ridicate. Astfel pot acționa ca agenți de dispersie și de gelifiere pentru organosoli pe bază de clorură de vinil, un amestec de solvenți și nesolvenți, ca de exemplu ciclohexanona în ames-

Scanned with OKEN Scanner

tec cu benzină. Este important ca nesolventul după aplicare să se evapore mai repede decît solventul și apoi să se evapore solventul, după ce și-a îndeplinit misiunea de agent de gelifiere.

Formarea peliculei din soluție are loc, relativ ușor prin evaporarea solventului, astfel că după acest procedeu se pot obține la temperaturi convenabile pelicule continue. Lipsa agenților de hidrofilizare de tip organic sau anorganic, care se folosesc în cazul dispersiilor apoase, creează posibilitatea realizării în acest caz a unei pelicule rezistente la apă. Acest lucru este avantajul principal al soluțiilor de polimeri pentru formarea peliculelor, față de dispersiile apoase folosite în același scop. Ca dezavantaje ale soluțiilor sînt inflamabilitatea, efectele fiziologice asupra organismului, imposibilitatea în majoritatea cazurilor a recuperării solventului și un dezavantaj major, viscozitatea foarte ridicată a coluțiilor de polimeri cu o masă moleculară mare și în același timp cu o concentrație redusă a soluțiilor respective. Din acest motiv, folosirea acestor tipuri de lacuri este mult mai redusă decît a lacurilor pe bază de derivați de celuloză. Folosirea acestor peliculogene este în plus îngreuiată și datorită reținerii parțiale a solvenților în pelicula macromoleculară. Acest dezavantaj poate fi eliminat printr-o alegere adecvată a solvenților sau prin uscarea peliculei la o temperatură mai ridicată.

Formarea peliculei din dispersie apoasă este legată de termoplasticitatea polimerului la temperatura de uscare. Avantajos în folosirea dispersiilor este faptul că viscozitatea întregului sistem este independentă de valoarea *K* a polimerului, și din acest motiv se reușește realizarea unei viscozități reduse la un corp foarte ridicat. Și pentru că numai apa este agentul de solvire, cad toate dezavantajele amintite în cazul soluțiilor de polimeri în solvenți.

Datorită faptului că dispersiile apoase ale polimerilor conțin coloizi de protecție, emulgatori și săruri solubile în apă, care după evaporarea apei rămîn în peliculă, se înțelege că filmul obținut din polimerul dispersat, nu este atît de rezistent la apă ca și cel obținut dintr-o soluție de solvent. Numai printr-o dozare judicioasă a coloidului de protecție, a agentului de dispersie a pigmentului și prin adaos de ceruri emulsionate, se pot obține pelicule acceptabile industrial. Pe de altă parte, în multe sisteme se dorește obținerea unor pelicule care să permită trecerea apei sau a vaporilor de apă, în special a apei ce mai rămîne în zidărie.

Un avantaj deosebit și important al dispersiilor polimerilor constă în faptul că, spre deosebire de soluțiile produselor macromoleculare, care pe suprafețe absorbante pătrund într-o măsură mai mică sau mai mare, în cazul dispersiilor macromoleculare, particulele polimerului rămîn pe suprafața absorbantă, formînd o peliculă continuă, în timp ce apa este numai ea absorbită. În plus, cu această ocazie împreună cu apa eliminată, o bună parte din auxiliarii hidrofilici se elimină, astfel că pelicula rămasă devine mult mai rezistentă la apă.

Scanned with OKEN Scanner

Asemănător dispersiilor apoase, organosolii au avantajul că la temperaturi normale pot prelucra polimeri greu solubili în concentrația foarte mare și astfel au o capacitate mare de acoperire a suportului. Plastisolii sînt formați în exlusivitate din material peliculogen. În comparație cu dispersiile, organosolii și plastisolii prezintă avantajul că polimerul folosit este liber de emulgatori, coloizi de protecție etc. Ca un dezavantaj al plastisolilor și organosolilor stabili la temperatura camerei, este faptul că formarea peliculei are loc numai la temperaturi mai înalte. Mai departe este de menționat că și adeziunea polimerului cu grad ridicat de polimerizare pe suprafețe netede este redusă, în cazul în care suportul nu este în prealabil asperizat și pretratat cu un grund corespunzător.

10.4. HIDROCARBURI ALIFATICE ȘI DERIVAȚI

10.4.1 POLIETILENA $—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$

Polietilena și-a găsit o foarte mică întrebuințare în domeniul peliculogenelor. Menționarea acestui polimer în acest capitol are ca bază în primul rînd locul de frunte pe care îl are polietilena în industria maselor plastice și datorită unor rezultate care deschid o perspectivă a folosirii acestui polimer în tehnica acoperirilor.

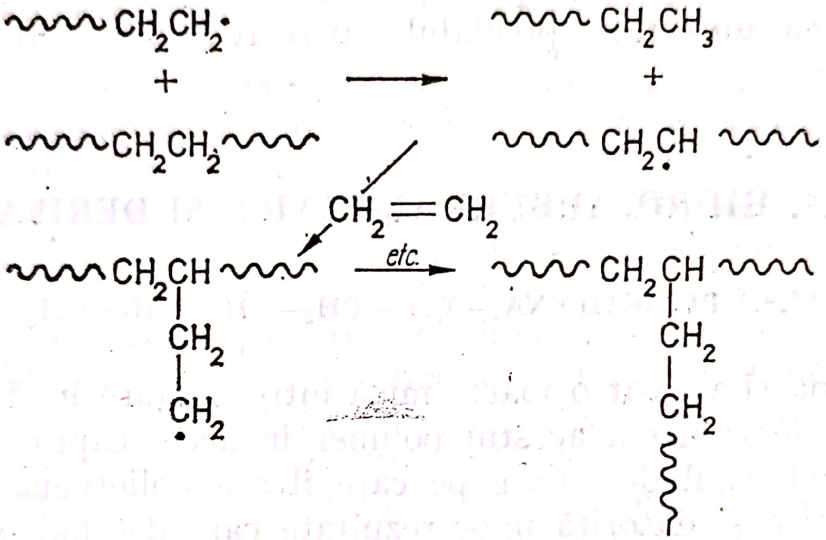
Polietilena se obține după diverse procedee tehnice. Cel mai vechi procedeu realizează polietilena la presiuni înalte, în practică între 1 000 și 3 000 at și la temperaturi între 80 și 300°C, iar cel mai nou la o presiune relativ foarte joasă, în jur de o atmosferă și o temperatură între 60 și 80°C. Există diferențe marcante între cele două tipuri de polietilenă (tabelul 10.2).

Tabelul 10.2. **Proprietățile polietilenei**

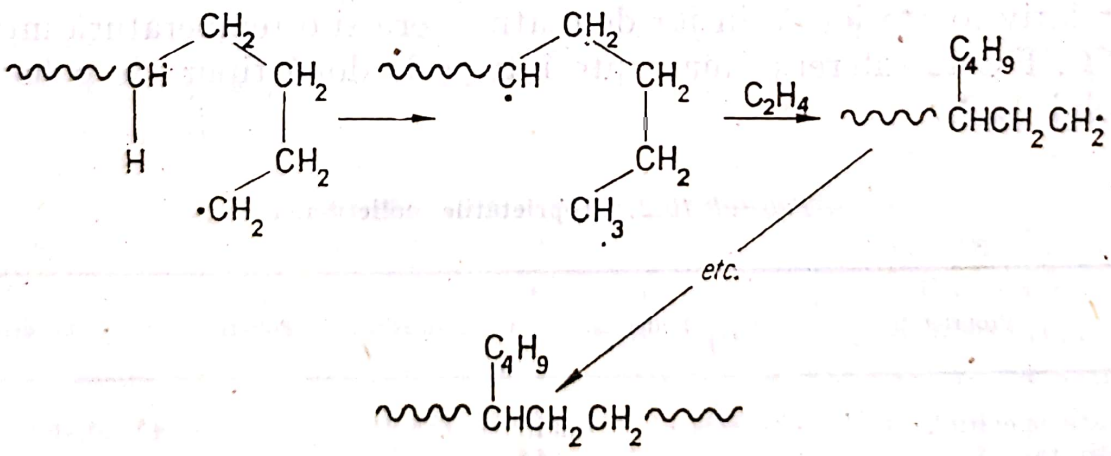
Proprietăți	Polietilenă de joasă densitate	Polietilenă de înaltă densitate
Greutate specifică	0,915—0,925	0,945—0,965
Cristalinitate %	55	80
Temperatura de tranziție cristalină Tg °C	100	130
Temperatura de înmuiere °C	90	130

Scanned with OKEN Scanner

Polimerizarea etilenei la presiuni ridicate se realizează după mecanismul polimerizării prin radicali liberi, drept inițiatori ai reacției fiind folosiți oxigenul sau peroxizii organici. Temperaturile de reacție folosite sînt peste temperatura critică a etilenei, astfel că polimerizarea este neobișnuită în aceea că monomerul este sub formă de gaz. Presiunile înalte sînt necesare pentru a favoriza propagarea reacției, care este puternic influențată de concentrația etilenei. Circa 6—25 % din etilenă este convertită, restul etilenei se recirculă. În timpul polimerizării au loc transferuri de lanț la polimer în proporție ridicată, rezultînd molecule de polimeri cu lanțuri laterale:



În afară de lanțurile lungi care se formează în această reacție, polietilena de joasă densitate conține un număr mare de lanțuri laterale, cu pînă la 5 atomi de carbon. Se crede că ele se formează prin transfer de lanțuri intramoleculare:



În general o moleculă de polietilenă de joasă densitate are un lanț lateral la circa fiecare al 50-lea atom de carbon și unul sau două lanțuri lungi pe moleculă.

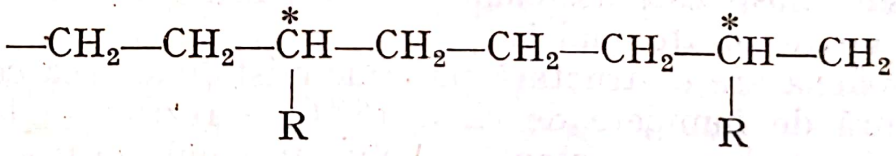
Scanned with OKEN Scanner

Polietilena de densitate înaltă este realizată în prezența catalizatorilor Ziegler-Natta sau a catalizatorilor metalici pe suport. În procesul polimerizării se folosește un solvent inert și polimerul care este insolubil este izolat prin filtrare după distrugerea catalizatorului prin adaos de alcool. Polimerul obținut este neramificat.

La prima privire pare că acest procedeu este mult mai economic decît procedeul la înaltă presiune. Cu toate acestea, costurile suplimentare în obținerea și manipularea catalizatorilor, în separarea și eliminarea reziduurilor de catalizatori din produs, fac ca polietilena de înaltă densitate să fie în realitate mult mai scumpă decît polietilena de densitate joasă.

Lanțurile laterale împiedică gradul de simetrie al moleculei, ca atare polietilena de înaltă densitate este cristalizată într-o proporție mult mai mare decît polietilena de joasă densitate. Odată cu creșterea cristalinității crește densitatea, rezistența la tracțiune și duritatea, în aceeași proporție cu scăderea extensibilității și a maleabilității.

Polietilena este insolubilă sub temperatura de topire a componentei cristaline, iar deasupra acesteia se solvă în toți solvenții nepolari, ca de exemplu în hidrocarburi alifatice și aromatice. În proprietățile sale se remarcă rezistența la acizi și alcalii, posibilitatea clorurării, sulfoclorurării și oxidării, proprietăți asemănătoare cu parafinele cu masa moleculară ridicată. Atomii de carbon terțiari ai polietilenei (*) pot fi oxidați ușor, această proprietate fiind folosită pentru o adeziune îmbunătățită la aplicarea vopselelor și a cernelurilor pe suprafața polietilenei.



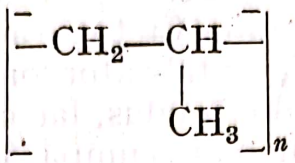
Obținerea de acoperiri din polietilenă, în afară de tehnica cașerării de folii din polietilenă de densitate joasă, se realizează fie prin polietilenă polimerizată sub formă de dispersie sau ca pulbere uscată și aplicată prin procedeul de sinterizare. Prin procedeul de „pulverizare cu flacără", se pulverizează pulberea de polietilenă printr-o flacără reducătoare, astfel că ea ajunge în stare topită pe un suport și formează o peliculă continuă. În procedeul de sinterizare „turbionară", suportul care trebuie acoperit este bine încălzit și scufundat într-un pat fluidizat de pulbere de polietilenă, patul fluidizat fiind realizat prin insuflarea de gaze inerte în mediul respectiv. Întărirea peliculei este legată și de apariția de încrețiri la suprafață, care pot duce la formarea de crăpături. Prin adaos de poliizobutilenă, aceste fenomene se pot în totalitate elimina.

Peliculele obținute sînt fără miros și gust și de o rezistență remarcabilă în timp, cu o rezistență mare la agenți chimici, cu excepția halo-

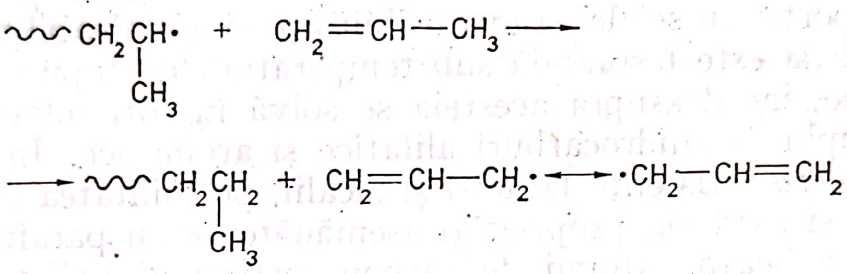
Scanned with OKEN Scanner

genilor. Printr-un procedeu corespunzător, pelicula prezintă o bună adeziune, o întindere și tenacitate remarcabilă. Rezistența la frig ajunge pînă la —70°C. Rezistența la temperatură admite apa la fierbere.

10.4.2. POLIPROPILENA



Propilena poate fi polimerizată la mase moleculare ridicate cu ajutorul inițiatorilor de radicali liberi. Hidrogenii metilici fiind alilici sînt ușor extrași de radicali și are loc în proporție ridicată un transfer al lanțului la monomeri, ceea ce împiedică formarea de polimeri cu lanț lung



Industrial producția de polipropilenă se realizează în prezența catalizatorilor Ziegler-Natta, produsul obținut fiind o polipropilenă izotactică. Procesul folosit este asemănător cu cel întrebuințat la fabricarea polietilenei de densitate înaltă.

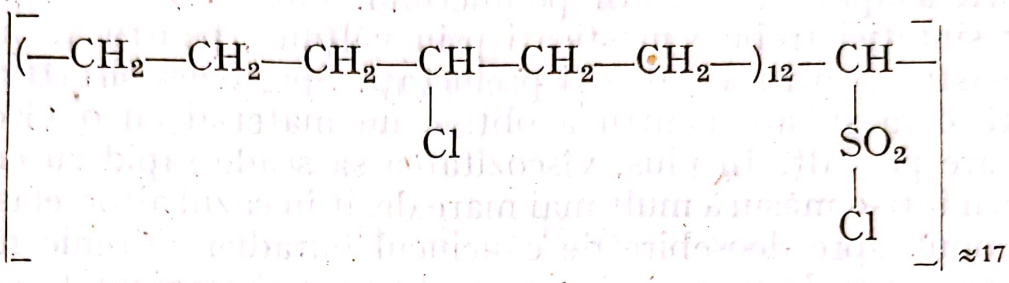
Polipropilena are o structură puternic cristalină, ceea ce îi conferă o temperatură de înmuiere de circa 160°C, o rezistență la tracțiune ridicată și o foarte bună rezistență la solvenți. Unul din tipurile de polipropilenă care se întrebuințează în industria de peliculogene și anume „Hercoflat“ [144] este folosit ca pigment pentru a produce o peliculă nelucioasă. Avantajul pe care îl prezintă acești pigmenți de texturare este densitatea redusă și rezistența la abraziune. Densitatea redusă (0,9) realizează la o valoare ridicată a volumului, costuri scăzute și eliminarea totală a oricăror depuneri. Rezistența la abraziune, deși este influențată de mărimea particolelor, tipul liantului și alți factori similari, este net superioară în acoperirile convenționale.

10.4.3. POLIETILENA CLORURATĂ

Polietilena poate fi clorurată în soluție de CCl_4 la circa 60°C sau în suspensie [145]. Produsele conținînd pînă la 30 % clor în greutate sînt mai moi, au aspect mai cauciucos și sînt mai solubile decît polieti-

lena pentru că au pierdut din cristalinitate. În domeniul de 40—50 % clor, polimerul devine mai dur. Se poate încorpora pînă la 73 % clor în lanțul polimeric. Polietilena clorurată poate fi realizată cu proprietăți asemănătoare cu policlorura de vinil plastifiată, dar nu poate concura cu ea în ceea ce privește prețul de cost.

10.4.4. POLIETILENA CLOROSULFONATĂ



Polietilena clorosulfonată a fost realizată în anul 1970 și se obține prin transformarea unei polietilene avînd o masă moleculară de circa 20 000 într-un elastomer printr-o reacție cu clor și bioxid de sulf. Industrial, polietilena clorosulfonată a fost introdusă în anul 1952 sub denumirea de Hypalon de du Pont de Nemours și conține în afară de polimer 26—29 % clor și 1—1,7 % sulf, calculat ca clorură de sulfonil. Clorosulfonarea poate fi realizată fie pe materialul solid, fie în soluție. Această modificare are drept rezultat următoarele: (a) atomii de clor rup regularitatea structurii catenei de polietilenă, astfel că cristalinitatea nu mai este posibilă, acest lucru conferind polimerului un caracter elastomeric; (b) grupele de clorură de sulfonil formează reticulări marginale. Elastomerul poate fi reticulat cu un număr mare de compuși, incluzînd mulți acceleratori ai cauciucului. Sistemul curent de întărire se bazează pe un oxid metalic polibazic sau o sare a unui metal polibazic cu un acid slab (litargă sau magneziu), un acid organic și un accelerator organic. Drept acid organic se preferă colofoniu hidrogenat, iar drept accelerator mercaptobenztiazolul.

Reacția principală de reticulare în acest sistem de uscare cu oxid metalic se crede a fi ca urmare a reacției dintre oxidul metalic și grupele acidului sulfonic aflate pe lanțul polimerului. Primul pas în uscare este hidroliza grupelor de clorură de sulfonil pentru a forma acidul liber. Al doilea pas este formarea punților sulfonice. Următoarele ecuații au fost postulate pentru a explica reacția de uscare [146]:

$$2R\cdot SO_2Cl + 2H_2O \longrightarrow 2HCl + 2R\cdot SO_2\cdot OH$$

$$PbO + 2HCl \longrightarrow H_2O + PbCl_2$$

$$PbO + R\cdot SO_2\cdot OH \longrightarrow H_2O + (R\cdot SO_2\cdot O)_2Pb$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția de reticulare are loc la o viteză acceptabilă numai în condițiile în care se formează apă și viteza de hidroliză a grupei de clorură de sulfonil la grupă de acid sulfonic este ridicată. Prezența unei cantități mai mari sau mai mici de apă influențează numai viteza reacției de reticulare și nu extinderea reacției.

Din punctul de vedere al aplicării, Hypalonul diferă de alți elastomeri în două privințe, și anume în ce privește efectul vălțuirii și al temperaturii asupra vîscozității polimerului. Cauciucul natural și alți elastomeri sintetici trebuie masticați prin vălțuire, pentru ai face suficient de plastici pentru a putea fi prelucrați. Spre deosebire Hypalonul nu necesită o masticare pentru a obține un material cu o vîscozitate satisfăcătoare pe valț. În plus, vîscozitatea sa scade rapid cu creșterea temperaturii într-o măsură mult mai mare decît în cazul altor elastomeri.

Hypalonul, spre deosebire de cauciucul butadien stirenic nu necesită adaos de negru de fum pentru a se obține o vulcanizare de calitate bună, produse vulcanizate cu o bună rezistență la rupere putînd fi obținute numai prin adăugare de ingredienți de vulcanizare.

Acest polimer are un număr important de proprietăți și anume o rezistență deosebită la ozon, rezistență excelentă la abraziune, intemperii, căldură, absorbție redusă de umiditate, proprietăți electrice bune, culoare deschisă (nu necesită negru de fum), rezistență chimică bună, rezistență la ulei comparabilă cu a neoprenului și durabilitate mecanică excepțională, în special prin copolimerizare cu cauciuc butadien-stirenic.

Peliculele pe bază de Hypalon se folosesc în special pentru protecția rezervoarelor pentru produse cu proprietăți puternic oxidante. Datorită rezistenței deosebite la lumina solară și intemperii, a posibilității de colorare într-un domeniu, larg, acoperirile cu Hypalon se utilizează în protecția structurilor de beton, a structurilor metalice ornamentale, a zidurilor etc. Aplicarea polietilenei clorosulfonate se realizează fie din soluție, fie sub formă de benzi. Soluțiile pot fi aplicate prin pensulare, pulverizare sau cu rola. În cazul aplicării sub formă de benzi, se folosește un adeziv rezistent la mediu acid, pentru a lega polimerul de substrat. Acest adeziv trebuie aplicat imediat după operația de sablare pentru a preveni orice urmă de oxidare ce poate apărea la suprafața metalului.

10.4.5. POLIMERI POLIVINILICI FLUORURAȚI

$$-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$$

Politetrafluoretilena (Teflonul)

$$-CF_2-\underset{\displaystyle 1}{\underset{|}{CF}}-CF_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CF}}-CF_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CF}}-$$

Polimonoclortrifluoretilena

Scanned with OKEN Scanner

Polimerii fluorcarbonați reprezintă în multe privințe proprietăți extreme. În această familie se găsesc materiale cu o foarte înaltă stabilitate termică și cu o rezistență și flexibilitate la temperaturi foarte scăzute. Majoritatea polimerilor sînt în totalitate insolubili și chimic inerți, cu proprietăți de neaderență și rezistență scăzută la frecare.

Sinteza industrială a tetrafluoretilenei se realizează prin piroliza monoclordifluormetanului, care se obține prin hidrofluorinarea în faza lichidă a cloroformului:

$$CHCl_3 + HF \xrightarrow[65°C]{SbCl_5} CHFCl_2 + CHF_2Cl + CF_2Cl_2 + HCl$$

$$\downarrow AlCl_3$$

$$CHF_2Cl + CHCl_3$$

$$2CHF_2Cl \xrightarrow{650-800°C} CF_2{:}CF_2 + 2HCl$$

Polimerizarea tetrafluoretilenei poate fi realizată prin metoda polimerizării în bloc sau în suspensie. Drept inițiator al polimerizării se folosește de obicei oxigenul împreună cu peroxizi organici. Condițiile de reacție necesită prezența unei cantități ridicate de apă, o presiune de circa 3—30 at și o temperatură de 55 la 240°C. Politetrafluoretilena poate fi obținută sub formă de dispersie apoasă folosind peroxidul de bis β-carboxipropionil. Aceste dispersii au mărimi coloidale ale particulelor, sînt încărcate negativ și un diametru de 0,05—0,5 μ.

Teflonul (du Pont) se obține sub trei forme de bază: granule, pulbere fină și dispersii apoase. Polimerii sub formă de dispersie se folosesc în peliculogene, impregnare și la produse de texturate.

Politetrafluoretilena este înalt cristalină, avînd o structură regulată, neavînd punți de reticulare. Polimerul este extrem de rezistent la atacul agenților corozivi și a solvenților. Din experiențele efectuate cu toți reactanții agresivi, numai metalele alcaline topite sau dizolvate în amoniac, atacă polimerul, probabil prin eliminarea atomilor de fluor din lanț. Fluorul ca atare degradează polimerul la un contact prelungit sub presiune. Proprietățile sale termice sînt atît de bune încît proprietățile electrice și mecanice nu se schimbă în timp îndelungat (luni) la temperaturi de circa 250°C. Politetrafluoretilena are proprietăți electrice excepționale. Constanta sa dielectrică este joasă (2,0), iar factorul de pierdere pentru toate frecvențele încercate, inclusiv cele folosite pentru televiziune și radar, are valoarea cea mai joasă cunoscută la solide.

Politetrafluoretilena poate fi folosită în tehnica acoperirilor, fiind aplicată pe suport prin dispersie sau ca pastă și apoi reticulată, respectiv sinterizată la temperatura de 327°C, formînd o peliculă continuă Astfel formată, pelicula rezistă la acid clorosulfonic, acid azotic, apă regală, la temperaturi pînă la 300°C un timp îndelungat.

Scanned with OKEN Scanner

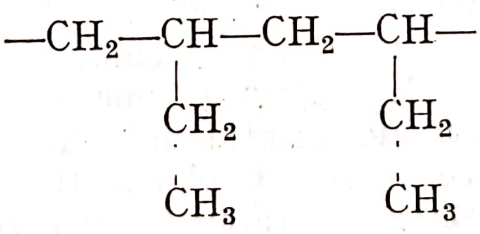
Clorotrifluoretilena se obține prin declorinarea triclortrifluoretanului. Polimerizarea clorotrifluoretilenei are loc în cele mai bune condiții folosind un inițiator redox. Policlorofluoretilena este depășită numai de politetrafluoretilenă și de copolimerul tetrafluoretilenă — hexafluoropropilenă, în inerție chimică și rezistență la temperaturi înalte. Diferențele în proprietăți se datoresc unei simetrii mai reduse a polimerului ce conține clor. Policlorofluoretilena este solubilă într-un număr de solvenți peste 100°C și este gonflată de cîțiva solvenți la temperatura camerei. Polimerul este dur și rezistent la —100°C și își menține proprietățile pînă la 150°C. Deși ridicată în comparație cu alți polimeri, vîscozitatea în stare topită este destul de joasă pentru prelucrarea obișnuită, ca turnarea și extruderea. Proprietățile electrice ale policlorofluoretilenei sînt inferioare față de cele ale politetrafluoretilenei, în special în aplicații de înaltă frecvență, datorită naturii mai polare a polimerului.

În ultimii ani prin găsirea unei metode de sudură a foliilor de policlorotrifluoretilenă, s-a trecut la placarea interioară a rezervoarelor pentru a le proteja la atacul lichidelor corosive. Procedeul de sudură este aplicabil numai prin legarea filmului de el însuși, astfel că placarea trebuie să fie realizată pe un strat de cărămizi antiacide.

S-au realizat și o serie de dispersii în apă sau lichide organice, care permit aplicarea polimerului prin pulverizare, pensulare sau imersie, urmate apoi de fuziune. Materialul obținut se folosește pentru acoperirea cablurilor magnetice, a cablului coaxial, suporți de radar și antene radar.

Polimerii în stare lichidă sau de ceară avînd o masă moleculară de 500 la 5 000 se folosesc ca plastifianți pentru polimeri cu masă moleculară ridicată și ca lubrifianți unde se cere o stabilitate extremă, în special la halogeni.

10.4.6. POLIBUTENA

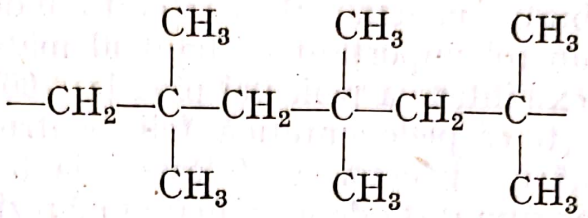


Polimeri relativ recenți sînt cei obținuți prin polimerizarea *n*-butenelor, care la rîndul lor sînt obținute prin cracarea fracțiunilor petroliere sau prin dehidrogenarea butanului. Materia primă conținînd un amestec de hidrocarburi C_3 pînă la C_5, este răcită și în fluxul de hidrocarburi se injectează clorură de aluminiu anhidră, care conține și o cantitate redusă de acid clorhidric gazos ca activator și astfel are loc o polimerizare exotermică. Prin controlul temperaturii se obțin diverși polimeri

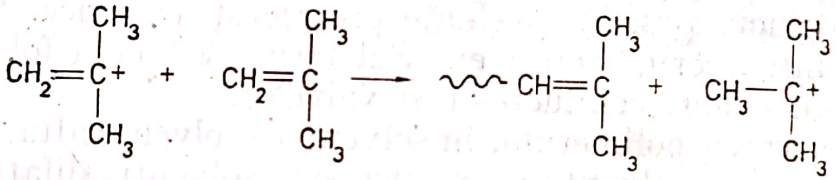
Scanned with OKEN Scanner

cu masă moleculară redusă. Aceste lichide vîscoase au o masă moleculară de 300 pînă la 1 500 și o greutate specifică de 0,83 la 0,89. Ele se folosesc ca agenți de lubrifiere în laminarea aluminiului, lichide dielectrice de împregnare a hîrtiei, la fabricarea masticurilor antifonice etc.

De o importanță mult mai mare în prezent sînt polimerii și copolimerii izobutilenei (metilpropena):



Poliizobutilena a fost prima oară realizată în Germania în anul 1936 (Oppanol B) și se obține industrial dintr-un domeniu de 15 000 pînă la 200 000 masă moleculară. Izobutilena nu poate fi polimerizată prin mecanismul radicalilor liberi. Cu toate acestea izobutilena polimerizează repede prin polimerizare cationică, în prezența catalizatorilor de tip Friedel-Crafts [147]. Masa moleculară obținută în această polimerizare depinde de temperatura de reacție, pentru că la temperatura ambiantă au loc transferuri masive de lanțuri la monomer:



Dacă polimerizarea are loc în prezență de clorură de aluminiu și acid clorhidric de la 10 pînă la 50°C, se obțin produse cu masă moleculară de circa 3 000, cu consistență de ulei subțire pînă la uleiuri viscoase și își găsesc folosire în domeniul aditivilor.

La temperaturi mai scăzute, gradul de transfer al lanțului este mai scăzut și se pot obține polimeri cu masă moleculară mai ridicată. În prepararea poliizobutilenei cu masă moleculară ridicată se folosește etilena lichidă ca diluant, polimerizarea avînd loc la —80 pînă la —100°C. Poliizobutilenele cu grad mai scăzut de polimerizare se pot obține folosind drept diluanți butanul sau propanul.

Mai importanți decît homopolimerii izobutilenei sînt copolimerii cu 1,5 pînă la 4,5 % izopren, cunoscuți sub denumirea de butilcauciuc. Din moment ce acești copolimeri conțin legături duble în lanțul polimerului, ei pot fi vulcanizați prin metode obișnuite, spre deosebire de poliizobutilena, care fiind complet saturată nu prezintă această proprietate.

Polimerii poliizobutilenei rămîn flexibili la —50°C și sînt stabili la ozon și oxigen. Folosirea în domeniul peliculogenelor trebuie să ia în

considerare incompatibilitatea cu materiile prime uzuale pentru lacuri și vopsele, a viscozității ridicate a soluțiilor și înclinației reduse de a se trage în fir. Datorită caracterului său de hidrocarbură alifatică curată, se solvă în solvenți alifatici, în solvenți aromatici, cum și în hidrocarburi clorurate, dar nu în solvenți polari. Polimerii izobutilenei se amestecă cu uleiuri minerale, bitum, asfalturi, parafine, cauciuc, gutapercă și înainte de toate cu polietilenă. Produsul a cîștigat locul unui agent de elasticitate pentru bitum, pentru realizarea chitului de acoperire a vagoanelor, unde joacă un rol important ca liant al materialului de umplutură, asigurînd o flexibilitate a peliculei pînă la —60°C. Datorită acestei proprietăți se folosește ca piele sintetică, folii pentru ambalarea alimentelor etc. Sub formă de dispersie se folosește la fabricarea covoarelor pentru a se realiza pe suprafața de jos o mai bună rezistență la alunecare. Cea mai mare întrebuințare însă a izobutilenei rămîne ca comonomer la fabricarea butilcauciucului.

10.4.7. BUTILCAUCIUCUL

Dacă izobutilena și izoprenul sînt amestecate într-o proporție corespunzătoare, cu un diluant ca clorura de metil, apoi supuse la —95°C și amestecate cu clorură de aluminiu drept catalizator, se formează aproape instantaneu un polimer cunoscut sub denumirea de butilcauciuc.

Butilcauciucul posedă excelente proprietăți electrice. El este rezistent la ozon, intemperii, bacterii etc. Sub forma de folie se folosește pentru căptușirea tancurilor, conductelor și valvelor.

Prin dizolvarea polimerului în solvenți ca solvent nafta, împreună cu cantități reduse de solvenți aromatici sau solvenți alifatici clorurați, se pot obține formulări de peliculogene.

Butilcauciucul se folosește drept suprafață de contact cu produsele alimentare, în instalațiile de producție, transport și ambalare. Latexul butilic poate fi compoundat cu pigmenți, materiale de umplutură, agenți de îngroșare și emulsii de elastomeri. Peliculele obținute din latex butilic și-au găsit aplicare în textile, în industria hîrtiei, ca vopsele pe zidărie și adezivi [148].

Datorită proprietății unice de reținere a aerului (de circa de zece ori mai bine decît cauciucul natural), și datorită rezistenței în timp și la rupere, folosirea buticauciucului se realizează cu precădere la confecționarea anvelopelor (peste 75 %].

10.4.8. PARAFINA CLORURATĂ

Hidrocarburile parafinice pot fi clorurate printr-un proces catalitic în fază de vapori sau prin trecerea clorului printr-o baie de parafină topită. Parafina clorurată există ca produs industrial în două calități

Scanned with OKEN Scanner

de clorurare, conținînd aproximativ 40 % și respectiv 70 %. La 40 % clorurare parafina clorurată este un lichid vîscos, iar la 70 % este un solid sfărîmicios. La temperaturi mai ridicate are loc o dehidroclorurare cu formarea unui compus nesaturat și eliberare de acid clorhidric.

Parafinele clorurate sînt solubile în majoritatea solvenților organici, dar sînt insolubile în glicerină, glicol, alcooli inferiori și apă. Ele au o compatibilitate bună cu lianții folosiți în mod uzual. Parafinele clorurate lichide pot fi întrebuințate ca plastifianți, iar cele solide ca rășini dure. Ele nu sînt de tip oxidativ și rămîn întotdeauna termoplastice. Presiunea de vapori a tipului de 40 % clorurare este comparabilă cu aceea a tricrezilfosfatului și mult mai joasă decît a dibutilftalatului. Parafinele clorurate au o foarte bună rezistență la acizi, alcalii și alcooli.

Tipul de 70 % clorurare este un polimer industrializat ca o pulbere alb-gălbuie, avînd o bună stabilitate termică. Ca o rășină nepolimerizată, parafina clorurată produce soluții de vîscozități foarte scăzute. Înlocuind o parte din liantul unei vopsele, cu tipul 70 % se obține o peliculă mai dură și cu un luciu superior.

Folosind parafina clorurată de tip 70 % se pot obține pelicule cu mare rezistență la flamabilitate [149]. Alte aplicații ce se pot menționa: lacuri incolore pentru suprafețe cromate, plastifiant în pelicule epoxidice, pe bază de clorcauciuc, conferind acestora o rezistență îmbunătățită la coroziune și la agenți corosivi chimici, o mai bună adeziune și o duritate superioară.

10.5. COMPUȘI VINIL ȘI VINILIDEN ALIFATICI

10.5.1. POLICLORURA DE VINIL $\left[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$

Monomerul de clorură de vinil poate fi polimerizat prin metoda polimerizării în masă, în soluție, în suspensie sau în emulsie (cap. 4). Policlorura de vinil are un grad relativ scăzut de solubilitate în solvenții organici. Din acest motiv ea este mai des folosită ca folie, pentru obiecte extrase, decît ca peliculă obținută dintr-o soluție. Prin introducerea sistemelor denumite în mod curent „rășini dispersate", capabile să formeze organosoli sau plastisoli, proprietățile excelente fizice și chimice ale policlorurii de vinil au putut fi folosite și în tehnica acoperirilor. Dezavantajul aplicării organosolilor sau plastisolilor este faptul că pelicula formată nu prezintă duritate decît după o încălzire la temperatura la care particulele de polimer vor fuziona pentru a forma un film continuu. Această temperatură este de obicei între 60 și 80°C. Este adevărat însă

Scanned with OKEN Scanner

că necesită un timp relativ scurt de încălzire pentru fuziunea particulelor și nu pentru o polimerizare termică propriu-zisă.

Deși policlorura de vinil are o serie de proprietăți deosebite, ea este degradată de temperaturi aflate în jurul punctului de înmuiere și de către radiațiile ultraviolete. Această sensibilitate la căldură și lumină este valabilă și în cazul copolimerilor clorurii de vinil. Se crede că degradarea coopolimerilor pe bază de clorură de vinil are loc ca urmare a unei reacții de dehidroclorinare [150]. Peliculele pe bază de policlorură de vinil sînt supuse în timpul prelucrării la temperaturi mai ridicate, care probabil formează nesaturări de tip dien în lanțul polimeric. Acest tip de nesaturare este ușor oxidat de către oxigenul atmosferic și această reacție este accelerată de lumina solară. Deci, o expunere prelungită a peliculei la lumina solară nu produce numai o reticulare datorită formării punților de oxigen între macromolecule, dar produce în același timp și o descompunere oxidativă în acele locuri unde a fost absorbit oxigenul respectiv. Policlorura de vinil poate fi protejată de descompunerea oxidativă, ca și uleiurile sicative, cu ajutorul unor pigmenți specifici și a altor materiale care absorb lumina în această zonă și prin adaos de antioxidanți. De menționat că peliculele obținute din organosoli prezintă o rezistență superioară celor obținute din soluție, ceea ce se datorește probabil faptului că expunerea la căldură a organosolilor este mai scurtă decît a produselor obținute sub formă de soluție.

Prin adiția de materiale reactive capabile de a produce reacții Diels-Alder cu nesaturarea dienică, se produce, de asemenea, un efect de stabilizare. În acest scop se folosesc esteri ai acizilor maleic sau aconitic [151].

Policlorura de vinil are o duritate remarcabilă, dar nu este suficient de flexibilă pentru scopuri uzuale fără adaos de plastifiant. Pentru a se obține proprietățile optime ale peliculei de policlorură de vinil se folosește de obicei un amestec de plastifianți.

Domeniul cel mai răspîndit de folosire a policlorurii de vinil este în acoperiri de dispersie și anume: (a) plastisoli, în care policlorura de vinil este dispersată în plastifiant; (b) organosoli, unde se adaugă solvenți în dispersia de polimeri-plastifiant, pentru a îmbunătăți proprietățile de curgere; și (c) plastisoli modificați, în care se adaugă cîteva părți de diluant pentru a facilita curgerea plastisolului.

Plastisolii se folosesc cu precădere pentru acoperirea metalelor, atît în scop decorativ, cît și ca peliculă de protecție. Aplicarea tipică este pentru protejarea interioară a butoaielor metalice folosite la transportul materialelor corosive. Datorită rezistenței la agenți corosivi, plastisolii pe bază de policlorură de vinil se folosesc la vopsirea subansamblurilor metalice prefabricate. Se aplică prin pulverizare, pensulare, imersie sau turnare.

Scanned with OKEN Scanner

Dispersiile pe bază de policlorură de vinil nu prezintă o adeziune bună pe suprafața metalică și din acest motiv se folosesc în amestec cu un alt component polimeric. Cel mai folosit aditiv, care să permită unui organosol să asigure o adeziune directă pe o suprafață metalică este o soluție de copolimer pe bază de clorură de vinil — acetat de vinil modificat cu acid maleic.

O altă formă de întrebuințare a policlorurii de vinil este cea în soluție, de obicei sub formă de lacuri incolore, aderente, cu o rezistență deosebită la uleiuri, grăsimi, apă salină, atmosferă corosivă și o serie de acizi și alcalii. Peliculele sînt lucioase, fără gust, incolore și neinflamabile, cu rezistență la abraziune și se folosesc pe suprafețe metalice sau orice alt material.

10.5.2. COPOLIMERI AI CLORURII DE VINIL — ACETAT DE VINIL

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OOC\cdot CH_3}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

În prezent cei mai importanți polimeri vinilici în domeniul acoperirilor sînt copolimerii clorură-acetat de vinil. Ei sînt mult mai solubili decît polimerul de clorură de vinil și au o mai bună compatibilitate cu plastifianți și alte materiale de formare. Peliculele obținute sînt termoplastice, și sînt înmuiate de solvenți și gonflate de diluanți. Unele tipuri pot fi folosite cu rășini alchidice, nitroceluloză, pentru a îmbunătăți rezistența chimică a acestora.

Copolimerizarea clorurii de vinil cu cantități variabile de acetat de vinil formează o gamă mare de copolimeri vinilici cu proprietăți distincte. În plus, față de variația raportului dintre cei doi componenți, proprietățile polimerului pot fi variate prin controlul gradului de polimerizare. Polimerii cu grad ridicat de polimerizare sînt mai puțin solubili, produc soluții de polimer cu vîscozitate ridicată, dar în același timp pelicule cu rezistență mărită și cu punct de înmuiere mai ridicat. În continuare polimerii pot fi modificați în proprietăți prin copolimerizări cu cantități mici de monomeri cu diverse grupe reactive [152].

Copolimerii clorură — acetat de vinil au o compatibilitate bună față de plastifianți dar o compatibilitate limitată față de uleiuri sicative sau nesicative, rășini alchidice, aminice, acrilice, fenolice și cauciuc natural. Anumite tipuri de copolimeri ce conțin grupe reactive specifice sînt compatibile atît cu plastifianți, cît și cu anumite rășini alchidice, aminice și fenolice. Versatilitatea polimerilor vinilici este însă motivul principal al aplicării largi în tehnica acoperirilor. Datorită inodorității peliculei, copolimerii clorură — acetat de vinil se întrebuințează de ani

Scanned with OKEN Scanner

de zile pentru vopsirea rezervoarelor și containerelor folosite în transportul băuturilor și produselor alimentare și a tuturor articolelor ce vin în contact cu alimente și băuturi, ca de exemplu capace, dopuri metalice, capse etc.

Rezistența internă, flexibilitatea și adeziunea acoperirilor vinilice permit postformarea peliculelor deja aplicate. Aceste acoperiri prezintă o rezistență deosebită la zgîriere, întindere, îndoire și la alte operații de formare, chiar după o perioadă lungă de timp și s-au dovedit superioare altor materiale. Datorită rezistenței excepționale la agenți chimici, peliculele vinilice se întrebuințează la vopsirea containerelor pentru diverse produse chimice, la acoperirea cuvelor, a dispozitivelor de prindere a aparaturii din laboratoare, a conductelor ce transportă substanțe corosive, a aparaturii și instalațiilor din industria chimică și în alte scopuri asemănătoare.

Peliculele vinilice sînt rezistente la majoritatea substanțelor chimice, grăsimi, uleiuri, alcooli, produse abrazive, umiditate și datorită acestui fapt se folosesc în acoperirea aparaturii și mobilierului din spitale, bucătării, cabinete medicale, ambalaje pentru cosmetice, piese decorative, aparatură pentru produse alimentare, frigidere. Datorită faptului că pelicula nu se fisurează sau decojește, ea este ideală pentru vopsirea semnelor metalice, de aluminiu, mobilierului din grădină și a altor obiecte expuse intemperiilor.

Pe majoritatea suprafețelor, cea mai bună adeziune a acoperirilor vinilice este obținută prin uscarea la o temperatură suficient de ridicată pentru a elimina urmele de solvent rezidual și pentru a fuziona particulele de polimer cu suportul pe care este aplicat. Temperatura mai ridicată facilitează adeziunea în special pe suprafețe lucioase și netede ca metal, sticlă etc. În anumite cazuri se pot folosi grunduri speciale vinilice pentru a îmbunătăți adeziunea pe suprafețe netede. Datorită faptului că o concentrație volumetrică a pigmentului ridicată (CVP) favorizează în general adeziunea, o adeziune optimă se poate obține folosind un grund vinilic puternic pigmentat și de obicei formularea este concepută după sistemul de uscare la aer.

Pentru o adeziune optimă la majoritatea metalelor este important ca pelicula să fie încălzită la o temperatură de 80—85°C pentru cîteva minute. Timpul de încălzire depinde de timpul necesar încălzirii obiectului ce este vopsit la temperatura respectivă, care la rîndul ei depinde de capacitatea calorică a substratului și de viteza de transfer a căldurii din cuptor. Nu este posibilă uscarea un timp mai îndelungat la o temperatură mai joasă, pentru că pelicula trebuie să atingă un anumit nivel de temperatură. În timpul uscării peliculei trebuie luate măsuri de precauție pentru prevenirea decolorării și în mod special pe suprafețe de zinc, fier și tablă cositorită, care accelerează descompunerea în timpul reticu-

Scanned with OKEN Scanner

lării. În cazul altor metale și suprafețe din sticlă, tendința de descompunere este mult mai puțin pronunțată și asemenea suprafețe sînt considerate neutre față de polimer. Dacă se usucă peliculele de grosime extrem de subțire, ele nu se decolorează pe suprafețe de fier sau cositor. Pentru prevenirea acestei decolorări în cazul grosimilor mai mari se folosesc adaosuri de stabilizatori la căldură pentru a împiedica decompunerea polimerului, grunduri primare ce neutralizează suportul sau tratamente de pasivare a suprafeței metalice.

Copolimerii de clorură — acetat de vinil conțin de la 3 % pînă la 38 % acetat. Buna solubilitate a copolimerului se datorește conținutului de acetat de vinil. În tabelul 10.3 se redau cîteva tipuri de copolimeri.

Tabelul 10.3. **Copolimeri clorură — acetat de vinil**

Sortiment	Compoziție chimică, %			Vîscozitate intrinsecă (ciclohexanonă 20°C)	Concretrație folosită curent, %
	VC	VA	Alte		
VYCC	62	38	—	0,28	40 *n*-butil acetat
V/LF	87	13	—	0,24	35 1: 5 cetonă: toluen
VYHH-1	87	13	—	0,53	20 1: 1 cetonă: toluen
VMCH	86	13	1	0,53	20 1: 1 cetonă: toluen
VAGH	91	3	2.3*	0,57	20 1: 1 cetonă: toluen
VYNS-3	90	10	—	0,79	18 MEK
VYCM	91	9	—	1,38	6 MEK
VYNW	95	5	—	1,25	14 ciclohexanonă
VYNV-1	95	5	—	1,53	35 20: 80 diizobutilcetonă xilen
VYNV-2	95	5	—	1,52	50 DOF
QYNV	99	—	—	1,58	64 DOF

* conține grupe hidroxilice

După cum se vede din acest tabel solubilitatea policlorurii de vinil este mult îmbunătățită prin copolimerizare cu acetat de vinil. Un compromis acceptabil pentru proprietățile peliculei este folosirea unui raport de 9 părți clorură la 1 parte acetat. Acest raport corespunde la 87 % clorură și 13 % acetat, prezentat în tabel ca tipul VYHH-1. Acest conținut de acetat îmbunătățește considerabil solubilitatea, fără a face sacrificii deosebite la rezistență și duritate, dar nu duce la o creștere mare a compatibilității. O creștere considerabilă a compatibilității cu rășini alchidice a fost realizată prin încorporare de grupe hidroxilice ca de exemplu în polimerul VAGH. Compatibilitatea cu nitroceluloza s-a putut realiza numai prin reducerea substanțială a conținutului în clor, ca de exemplu în tipul VYCC. Pentru că tipurile de rășini VYNV-1, VYNV-2 și QYNV se folosesc ca dispersii și nu soluții, conținutul lor

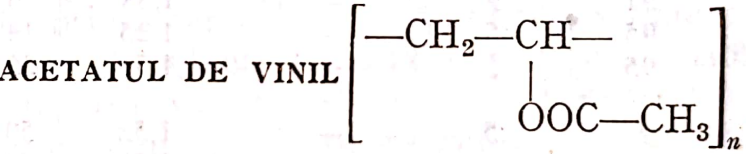
Scanned with OKEN Scanner

în clor poate fi crescut cu o creștere corespunzătoare a durității și a rezistenței.

Copolimerii vinilici prezintă o deviație interesantă de la comportarea majorității materialelor macromoleculare, în ceea ce privește comportarea în soluție. În general pe măsură ce concentrația unui polimer într-o soluție crește, vîscozitatea crește și ea pînă se obține o masă extrem de vîscoasă. Spre deosebire, cînd concentrația unui copolimer vinilic într-o soluție crește, consistența acesteia se schimbă dintr-un fluid, într-o masă tixotropică și apoi într-un gel. Concentrația la care au loc aceste trei faze depinde de tipul solventului, de raportul solvent-diluant din diluantul propiru-zis și în mai mică măsură de temperatură.

Din această caracteristică de consistență a fazelor se pot desprinde două avantaje practice. În primul rînd în cazul acoperirilor prin imersie, folosind un solvent puternic volatil, după trecerea obiectului prin baie, pelicula, odată cu plecarea solventului, va deveni repede tixotropică și nu va mai curge pe substrat și va mări grosimea peliculei aplicate. Aceeași schimbare în consistență poate fi realizată prin schimbare temperaturii, astfel dacă pelicula ar fi caldă, ea ar fi fluidă, dar s-ar schimba în stare tixotropă dacă s-ar răci de către obiectul pe care a fost aplicată. Acest fenomen poate fi folosit în aceeași măsură și în cazul organosolilor și plastisolilor.

10.5.3. POLIACETATUL DE VINIL



Poliacetatul de vinil se obține prin metoda polimerizării prin radicali liberi. Aplicațiile majore ale poliacetatului de vinil și ale copolimerilor acetatului de vinil sînt ca latexuri în vopsele emulsionate, alte pelicule pentru acoperirea suprafețelor, adezivi, fiind realizate prin polimerizare în emulsie. Cantități mici de poliacetat de vinil sînt fabricate în soluție, suspensie sau polimerizare în bloc.

În general rășinile pe bază de poliacetat de vinil sînt incolore, fără miros, fără gust și netoxice. Au o bună rezistență la căldură și lumină și sînt compatibile cu alte rășini.

În cazul emulsiilor de poliacetat de vinil se deosebesc:

1) Poliacetat de vinil emulsie plastifiată extern:

— postplastifiată — o emulsie (homopolimer) la care s-a adăugat plastifiantul după polimerizare;

— preplastifiată — o emulsie (homopolimer) la care s-a adăugat plastifiantul, fie înainte, fie în timpul polimerizării.

Scanned with OKEN Scanner

2) Copolimer al acetatului de vinil plastifiat intern:

— un copolimer în emulsie în care acetatul de vinil monomer și un al doilea monomer ce îi conferă flexibilitate sînt polimerizați împreună. Comonomerul este astfel parte integrantă din macromoleculă, nu poate migra și conferă o flexibilitate permanentă.

Proprietățile peliculogene în cazul homopolimerului sau a copolimerilor acetatului de vinil sînt în primul rînd influențate de masa moleculară. Cu cît masa este mai mare, proprietățile fizice ale peliculei sînt îmbunătățite. Polimerii cei mai rezistenți sînt aceia formați din lanțurile cele mai lungi, dar care mai pot fi prelucrați.

Polimerii pe bază de acetat de vinil sînt solubili în majoritatea solvenților organici exceptînd hidrocarburile alifatice și alcoolii anhidri, exceptînd metanolul. Poliacetatul de vinil este compatibil cu plastifianții esteri, exceptînd dietilftalatul, dar necesită numai cantități relativ reduse, în general nu mai mult de 20 părți plastifiant la 100 părți polimer 100 %. Uleiul de ricin și uleiurile de tip firnis de in sînt incompatibile cu rășinile pe bază de acetat de vinil.

Prin hidroliza poliviniacetatului, controlînd gradul de hidroliză, se pot obține copolimeri ai poliacetatului și alcoolului polivinilic. În tabelul 10.4 se prezintă trei tipuri ce conțin de la 91 % acetat de vinil

Tabelul 10.4. **Pelicule vinilice**

VA %	AV %	Viscozitate intrinsecă	Concentrația folosită
91	3,5	0,56	24% în toluen
86	5,5	0,56	28% în acetat de metil
82	7,0	0,56	28% în acetat de metil

pînă la 82 % acetat de vinil. Se constată că aceste rășini sînt posibile de obținut numai în soluție. Polaritatea mai ridicată a grupei hidroxil în aceste rășini conferă o adeziune mai ridicată decît aceea care se obține numai cu rășini pe bază de poliacetat de vinil. Grupa hidroxilică duce la creșterea compatibilității și permite folosirea rășinilor de uree, melamină sau formofenolice, care conferă într-o oarecare măsură proprietăți termorigide. Comportamentul acestor polimeri este identic în peliculogene cu acela al rășinilor pe bază de vinilbutiral.

Scanned with OKEN Scanner

10.5.4. POLIVINILALCOOLUL $\left[-CH_2-CH(OH)- \right]_n$

Polivinilalcoolul este o rășină sintetică solubilă în apă și obținută prin hidroliza poliacetatului de vinil. Monomerul este alcoolul vinilic, forma enolică a acetaldehidei și nu a fost niciodată izolată. Polivinilalcoolul, o pudră albă, se poate dizolva repede în apă, turna într-o formă de peliculă, sau formulat ca material adeziv, ca peliculă pentru protejarea hîrtiei, finisări textile etc. Peliculele obținute sint impermeabile la gaze și rezistente la solvenți. Cu toate că se solvă în apă, se pot obține pelicule rezistente la apă. Drept plastifianți se folosesc polialcooli, ca glicerina și produșii glicolici. Prin îmbătrînire artificială și anume prin tratare cu cromați sau bicromați, pelicula devine insolubilă în apă.

Polivinilalcoolul este comercializat sub o varietate mare de denumiri, conținînd procente diferite de acetat și avînd corespunzător diferite viscozități. Din numărul mare de combinații posibile, cel mai folosit tip are între 1 și 15 la sută grupe reziduale de acetat. Primul este denumit sortiment „complet hidrolizat", iar ultimul „parțial hidrolizat".

Polivinilalcoolul este reactiv din punct de vedere chimic. Această proprietate este folositoare la obținerea acetalilor și a altor derivați. Astfel, polivinilalcoolul poate fi reacetilat prin încălzire cu anhidridă acetică în piridină și poate fi esterificat cu alți acizi. Această reactivitate este însă în unele cazuri și un dezavantaj. La depozitare sau la încălzire în prezența urmelor de acizi anorganici sau a a altor impurități crește viscozitatea alcoolului polivinilic și devine mai puțin solubil în apă.

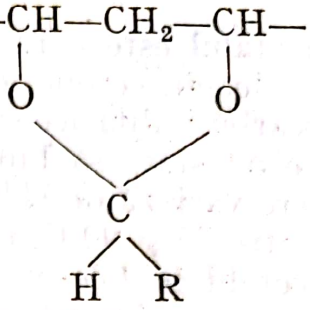
Spre deosebire de solubilitatea în apă a polivinilalcoolului, se remarcă marea lui rezistență la produse organice. Nu numai că sînt comple neafectate de uleiuri, grăsimi, dar acești polimeri sînt foarte rezistenți la hidrocarburi și la majoritatea solvenților oxigenați și clorurați.

Polivinilalcoolul este un adeziv foarte bun și poate fi folosit ca atare sau în amestec cu cazeină, amidon, latex. Totodată este un bun agent de emulsionare și acționează în mediu neutru sau acid. Se folosește ca agent de îngroșare, emulsificare sau liant în produse cosmetice și ca stabilizator în polimerizările în emulsie.

Una din cele mai folositoare întrebuințări ale polivinilalcoolului este obținerea unui produs elastomeric, care se poate extrude pentru a forma tuburi de o foarte mare rezistență, ce se folosesc în alimentarea cu combustibil a motoarelor, ele suferind în timp o foarte redusă distorsiune.

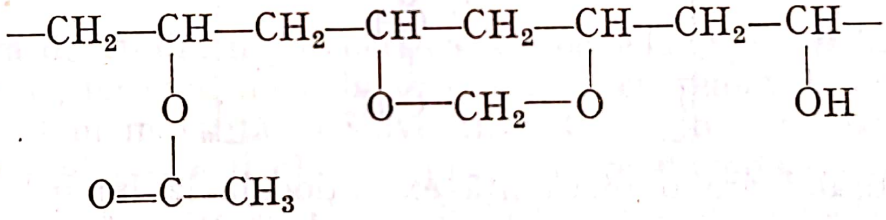
Scanned with OKEN Scanner

10.5.5. POLIVINILACETALI



Termenul de polivinilacetali este folosit pentru a denumi produsele obținute din reacția polivinilalcoolilor cu aldehide. Reacția este o condensare, dar datorită faptului că acetalii sînt derivați din polimeri de adiție, ei sînt incluși aici. Pentru produsele folosite industrial se folosesc numai aldehide cu masă moleculară scăzută și anume formaldehida, acetaldehida și butiraldehida [153].

Obținerea acetalului depinde de aldehida întrebuințată. Polivinilacetatul poate fi convertit în polivinilacetal prin transformarea în primă fază în alcool, apoi acesta reacționînd cu aldehida respectivă. Un polivinilacetal obținut prin hidroliza parțială a acetatului și în final prin acetalizarea parțială a alcoolului, de exemplu cu formaldehidă, poate fi prezentat schematic:



O altă posibilitate constă în pornirea reacției de la diverse mase moleculare de polivinilalcool.

Polivinilacetalii sînt mai rezistenți și mai stabili la apă, dar mai puțin rezistenți la intemperii față de polivinilacetații corespunzători.

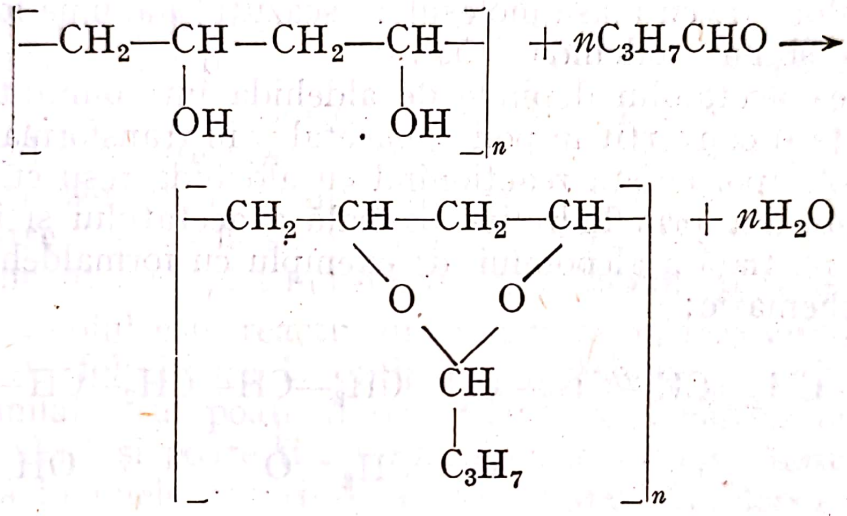
Polivinilformalul este cel mai rezistent dintre polimerii vinilici. Are o densitate de 1,2 și un punct de înmuiere de 190°C, temperatura de distrosiune termică de 65 la 75°C și absorbție de apă de circa 1 %. Datorită faptului că este complet rezistent la uleiuri, benzine, hidrocarburi alifatice, grăsimi, ceruri, alcalii, se folosește cu precădere în industria de automobile și în transportul uleiurilor minerale și al benzinelor. Rășina se întrebuințează la laminarea și acoperirea părților lemnoase ale avioanelor. Cea mai importantă aplicare este însă în combinație cu rășini fenolice pentru obținerea lacurilor electroizolante și anume pentru fire magnetice. Pelicula obținută este superioară celor alchidice, în special la flexibilitate, extensibilitate și rezistență la abraziune.

Scanned with OKEN Scanner

Polivinilacetalul este o rășină inodoră și fără gust, solubilă într-o gamă largă de alcooli, cetone, esteri și hidrocarburi clorurate; este insolubilă în hidrocarburi alifatice și aromatice și în uleiuri vegetale. Proprietățile mecanice nu sînt așa bune ca ale polivinilaformalului. Temperatura de înmuiere variază de la 135 la 190°C, temperatura de distorsiune termică fiind între 75-și 90°C, iar absorbția de apă de circa 2 %.

Polivinilacetalii se folosesc în diverse scopuri datorită durității și rezistenței la produse chimice și anume la articole casnice; ca peliculogene se folosesc pe o scară mai redusă și mai mult în combinație cu nitroceluloză.

Polivinilbutiralul se obține prin condensarea polivinilalcoolului cu butiraldehidă în prezrnța unui catalizator acid, de obicei acid sulfuric:



Polivinilbutiralul are o rezistență excepțională la lumină și căldură. În structura rășinii se găsesc pe lîngă grupele de butiral și grupe hidroxil și acetat, proporția lor variind în funcție de sinteza de obținere. Grupele hidroxilice cresc solubilitatea rășinii în alcooli și, de asemenea, afinitatea față de apă. Din acest motiv se poate folosi circa 5 % apă ca solvent latent în combinațiile cu alcooli, cetone sau esteri. Se pot folosi drept solvenți și hidrocarburi aromatice împreună cu alcooli în amestecul de solvenți. Grupa butiralică este aceea care asigură afinitatea polimerului față de hidrocarburile alifatice.

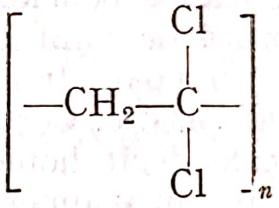
Rășinile pe bază de vinilbutiral prezintă o foarte bună aderență pe metal, sticlă și materiale plastice și față de suprafețe poroase ca lemn, hîrtie sau textile. Polivinilbutiralul s-a dezvoltat în special pentru folosirea sa în geamul securit, înlocuind acetatul de celuloză, datorită unei adeziuni superioare, stabilității la lumină solară, clarității și insesibilității la umezeală. În acest scop polivinilbutiralul trebuie plastifiat cu esteri cu masă moleculară ridicată ca de exemplu dibutilsebacat și trietilenglicol di-2-etilbutirat, folosindu-se circa 40—45 părți de plastifiant la 100 părți polimer.

Scanned with OKEN Scanner

Folosirea polivinilbutiralului în tehnica acoperirilor este extinsă în diverse scopuri, dar cu precădere în sistemeul de protecție anticorozivă a metalelor, cunoscută sub denumirea de „wash-primer". Sistemul format din doi componenți asigură o peliculă ce conține cromat bazic de zinc, avînd o adeziune excepțională pe suprafața metalică în prealabil sablată.

În combinație cu alte rășini sintetice, polivinilbutiralul formează pelicule extrem de rezistente la solvenți, la căldură și anume prin încorporarea de rășini fenolice, alchidice, ureoformaldehidice, care le conferă, într-o oarecare măsură un caracter de termorigiditate. Tipurile de pelicule astfel obținute se pot folosi ca adezivi pe diferite materiale ca îmbrăcăminte, hîrtie, azbest, lemn, metal, sticlă și după o tratare termică, ele devin foarte rezistente la căldură, solvenți și umiditate, spre deosebire de adezivii termoplastici.

10.5.6. POLICLORURA DE VINILIDEN



Clorura de viniliden polimerizează repede la expunere la lumină sau radicali liberi, formînd un polimer cristalin, cu punct de înmuiere ridicat, insolubil în majoritatea solvenților. Ca și în cazul policlorurii de vinil, polimerul poate fi obținut prin oricare metodă de polimerizare. Polimerizarea în masă a clorurii de viniliden este similară cu aceea a clorurii de vinil și a acrilonitrilului, polimerul separîndu-se pe măsura formării. Dacă monomerul, împreună cu peroxidul inițiator este menținut sub punctul său de fierbere, se formează încet un precipitat format din polimer. Acest lucru decurge mult mai repede sub presiune la 40 pînă la 60°C, existînd însă pericolul de supraîncălziri locale. Polimerizarea industrială este mai bine efectuată prin tehnica în emulsie, folosind sistemul redox, datorită insolubilității polimerului în monomer. Punctul de înmuiere al polimerului este ridicat, variind între 185 și 200°C, în funcție de gradul de polimerizare. Din păcate temperatura de descompunere a polimerului, de 210°C la 225°C este foarte apropiată de temperatura de înmuiere, astfel încît în regiunea de prelucrare a polimerului se degajă clor. În continuare un alt dezavantaj este greutatea cu care polimerul se lasă plastifiat, datorită existenței unui număr redus de lichide cu temperatură de fierbere ridicată care sînt compatibile cu policlorura de viniliden. Dintre cele mai compatibile materiale sînt compușii aromatici clorurați.

Scanned with OKEN Scanner

Homopolimerii formați din policlorură de viniliden sînt insolubili în majoritatea solvenților. Tris-dimetilamidofosfatul este singurul solvent cunoscut al policlorurii de viniliden care formează soluții ce nu se retransformă în gel la răcire la temperatura camerei. Dioxanul și tetrahidrofuranul sînt solvenți pentru polimeri cu masa moleculară mai redusă și pentru un număr de copolimeri.

Policlorura de viniliden, de altfel ca și policlorura de vinil, devine gălbuie sau verzuie și își schimbă proprietățile mecanice dacă este încălzită.

Datorită faptului că stabilizarea încă nu este suficient de bine rezolvată și din acest motiv prelucrarea de asemenea nesoluționată, policlorura de viniliden poate fi folosită numai prin copolimerizare.

10.5.7. COPOLIMERI AI CLORURII DE VINILIDEN

Copolimerizarea policlorurii de viniliden cu monomeri ca acrilonitril sau clorură de vinil modifică proprietățile fizice în așa măsură încît copolimerul poate fi folosit în tehnica acoperirilor, în filme, foi sau ca material plastic. Copolimerii au o rezistență ceva mai redusă la apă și chimicale decît homopolimerul propriu-zis.

Unul din primii polimeri folosiți a fost copolimerul cu un conținut ridicat de clorură de vinil și un conținut scăzut de acrilonitril, cunoscut sub denumirea de Saran F. Materialul este cristalin, gradul de cristalinitate variind cu cantitatea și tipul comonomerului folosit. Cel mai cunoscut tip este copolimerul clorură de viniliden-clorură de vinil. O serie de alți copolimeri au fost elaborați și anume cu acetat de zinil, esteri alilici, eteri nesaturați, acrilați și metacrilați și stiren. Ca și în cazul copolimerilor clorurii de vinil, este necesară o tehnică specială la polimerizare pentru a se obține copolimeri omogeni, datorită faptului că comonomerii nu intră în lanțul polimeric cu aceeași viteză. Viteza cu care are loc polimerizarea clorurii de viniliden este puternic redusă cînd are loc copolimerizarea, chiar dacă comonomerul are o viteză similară cu monomerul de bază. Pentru a mări viteza de copolimerizare este de preferat să se mărească temperatura decît să crească concentrația inițiatorului.

Datorită trecerii reduse de vapori prin peliculele de polimerii de tip Saran, aceștia au fost introduși cu precădere în lăcuirea hîrtiei folosite la ambalarea alimentelor. Aplicarea polimerului se realizează în soluție, hîrtia fiind apoi încălzită pentru a elimina solventul folosit drept vehicul. Acest tip de copolimer se poate realiza și sub formă de latex, eliminînd folosirea solventului și pericolul de incendiu în aplicare.

După cum se poate constata din structura sa, clorura de viniliden este mult mai simetrică decît clorura de vinil. Acest lucru permite crearea

Scanned with OKEN Scanner

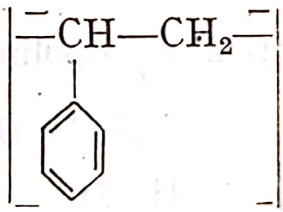
de zone simetrice, ceea ce conferă policlorurii de viniliden o rezistență la rupere și o duritate mult mai mare, dar caracteristici de solubilitate foarte scăzute. Copolimerizarea cu acrilonitril elimină practic simetria și cristalinitatea. Această modificare reduce într-o oarecare măsură tenacitatea și rezistența chimică, dar îmbunătățește solubilitatea și compatibilitatea.

Copolimerii policlorurii de viniliden sub formă de latex se folosesc cu precădere în tehnica acoperirilor și ca adezivi. Peliculele se pot aplica prin metode uzuale, se usucă la aer în mod satisfăcător, dar cele uscate la temperaturi mai ridicate prezintă proprietăți superioare. În practica industrială de obținere a latexului se folosesc copolimeri ai clorurii de viniliden cu acrilonitril și cu clorură de vinil. Peliculele obținute din latex au o rezistență ceva mai scăzută la apă și chimicale decît cele obținute sub formă de soluție. Probabil că această rezistență mai scăzută se datorește conținutului de ingredienți ce se adaugă formulărilor sub formă de latex.

Acoperiri din soluție au fost realizate în special din copolimeri clorură de viniliden-acrilonitril, obținîndu-se pelicule cu un grad foarte ridicat de transparență, cu o rezistență mare, respectiv o barieră puternică la trecerea umezelii și a vaporilor și care din acest motiv au găsit o largă întrebuințare în domeniul ambalajelor. Solventul optim al acestor tipuri de polimeri este metiletilcetona, dar se mai pot folosi ciclohexanona, izoforona și oxidul de mezitil. Datorită rezistenței mari la solvenți, peliculele respective se folosesc în protejarea interioară a rezervoarelor cu apă salină, protecția peliculei asigurînd o exploatare de ordinul anilor.

10.6. COMPUȘI VINILAROMATICI

10.6.1. POLISTIRENUL



Stirenul are o importanță deosebită în industrie datorită folosirii sale pe scară largă în fabricarea polimerilor și datorită numărului mare de copolimeri.

Încercările de a folosi polistirenul în tehnica acoperirilor nu au dus la nici un rezultat, deoarece polistirenul este un material foarte greu plastifiabil, peliculele obținute neavînd o aderență corespunzătoare. În plus, soluțiile prezentau o vîscozitate foarte ridicată la un conținut de corp foarte scăzut. Aceste aspecte cuplate și cu incompatibilitatea poli-

Scanned with OKEN Scanner

stirenului în această formă cu lianți curenți folosiți în acoperiri au împiedicat întrebuințarea polistirenului în acest domeniu. Odată cu introducerea stirenului ca agent de modificare a uleiurilor vegetale și a rășinilor alchidice și drept copolimer cu diverse produse nesaturate (v. cap. 7), stirenul a devenit o materie primă deosebit de interesantă în tehnica acoperirilor.

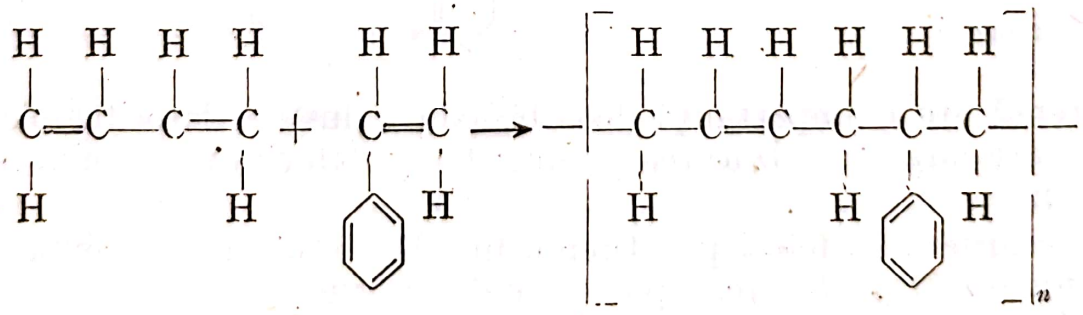
Polimerizarea stirenului în prezență de apă produce un latex cu masă moleculară ridicată și care plastifiată în această formă are proprietăți corespunzătoare de a fi aplicată ca o peliculă, avînd o adeziune bună și în general calități optime acceptabile în tehnica acoperirilor.

Polistirenul prezintă multe avantaje și anume este un material fără gust și miros, de o bună claritate, proprități electrice bune, stabilitate dimensională, rezistență la o serie de agenți chimici corosivi etc. Polimerizarea stirenului decurge foarte rapid sub influența căldurii sau a unui inițiator.

Latexurile pe bază de polistiren și-au găsit o largă întrebuințare ca acoperiri de protecție în special în industria construcțiilor și pentru finisări de pavimente din beton, în vopsele destinate traficului rutier și pentru tencuială stropită. Importanța acestor acoperiri în construcții este rezistența la alcalinitatea tencuielilor proaspete, la apă și pot fi formulate pentru a permite trecerea înceată a vaporilor de umezeală din tencuială. În același timp peliculele sînt rezistente la acizi, alcalii, lumină solară, detergenți și la uleiuri vegetale, animale și minerale, formînd pelicule ce nu se decojesc sau fisurează. Acoperirile pe bază de polistiren se pot folosi pentru realizarea de grunduri pe metale, vopsele pentru protecția rezervoarelor în industria berii și a laptelui, a lacurilor pentru hîrtie etc.

10.6.2. COPOLIMERI BUTADIEN-STIREN

Structura teoretică a copolimerului butadien-stiren este redată după reacția:



Latexurile peliculogene pe bază de copolimeri butadien stirenici sînt dispersii coloidale în apă, cu masă moleculară ridicată și avînd

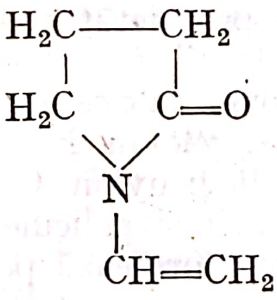
dimensiuni submicroscopice. În timpul formării peliculei odată cu evaporarea apei, particulele se apropie una de alta, formîndu-se în final peliculă cu structură omogenă.

Folosirea tradiţioanlă a latexurilor de copolimeri butadien-stirenici este în vopsirea interioară a construcţiilor, peste tencuială din beton sau ipsos şi pe lemnărie. În ultimii ani s-a extins aplicarea acestor latexuri la fabricarea grundurilor primare pentru metale şi în industria de automobile, rezervoare conducte şi cabluri electrice. Pelicula asigură rezistenţă la rugină şi protecţie la coroziunea chimică. Soluţiile în solvent ale polimerilor butadien-stirenici se folosesc pentru acoperiri netoxice în industria alimentară. Aplicarea latexurilor poate fi efectuată prin pulverizare, imersie, stropire electrostatică şi curgere. Formulările pot fi făcute pentru sistemele de uscare la aer sau cuptor. În cazul uscării la cuptor polimerul prezintă o decolorare uşoară, ceea ce nu prezintă importanţă în grunduri primare.

10. 7. COMPUŞI VINIL HETEROCICLICI

10.7.1. POLIVINILPIROLIDONA

Vinilpirolidona a fost descoperită în anul 1930 de către Reppe şi are următoarea formulă:

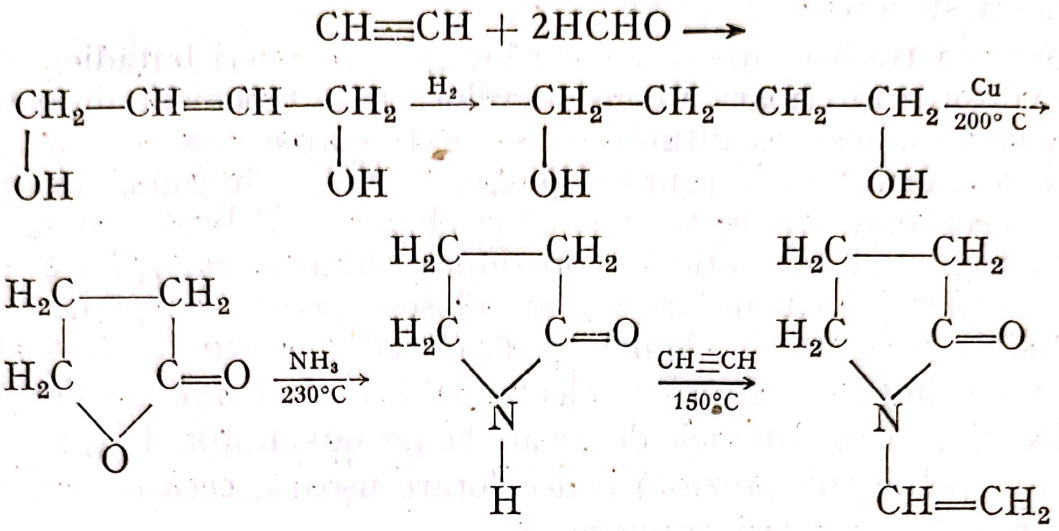


Produsul copolimerizează foarte repede cu mulţi monomeri, în orice proporţie şi în condiţii variate, formînd un număr mare de polimeri cu proprietăţi neobişnuite.

Sinteza porneşte de la formaldehidă şi acetilenă peste un catalizator din acetilură de cupru la presiune, obţinîndu-se butindiol. Acesta este hidrogenat peste un catalizator de nichel, cupru, mangan, obţinîndu-se butandiol. Dehidrogenarea în fază de vapori peste un catalizator de cupru închide inelul şi apoi tratarea cu amoniac formează pirolidona. Vinilarea

Scanned with OKEN Scanner

este realizată prin tratare cu acetilenă la presiune în prezența hidroxidului de potasiu:



Butirolactona intermediară poate fi obținută și prin oxidarea tetrahidrofuranului. Un alt proces este reacționarea butirolactonei cu etanolamină, eliminînd manipularea acetilenei sub presiune.

Homopolimerul este solubil în apă și într-un număr foarte mare de solvenți organici. Formează pelicule dure, transparente, puternic adezive la suprafețe netede.

În domeniul cosmeticelor se folosește ca fixativ pentru păr, în creme pentru piele, loțiuni și deodoranți.

Vinilpirolidona copolimerizată cu alți monomeri conferind caracteristici ca duritate, receptivitate la coloranți, adezivitate. Totodată poate modifica punctul de topire, proprietățile dielectrice sau activitatea de suprafață.

Copolimerii vinilpirolidonei cu acetat de vinil prezintă o adeziune neobișnuită pe sticlă, nylon și celofan. Formulați ca plastisoli au o aderență bună pe aluminiu, sticlă și nylon. Copolimerii cu clorura de vinil se folosesc pentru sticla securit și pelicule protectoare în doze pentru aerosoli. Copolimerii cu stiren formează pelicule deosebit de rezistente la apă, incolore și dure.

10.8. RĂȘINI ACRILICE

10.8.1. GENERALITĂȚI

Rășinile acrilice sînt produse de polimerizare sau copolimerizare a unor monomeri, derivați ai acidului acrilic ca: esterii, amidele, nitrilii, derivații acetoxi, alcoxi și carboxi etc. Legătura dublă de tip vinilic a acestor produse permit numeroase reacții de adiție sau de polimerizare.

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuirea atomului de hidrogen din acidul acrilic în poziția α cu radicali alchilici, halogeni sau nitrili conduce la produse care se comportă în mod gradat cu deosebiri la polimerizare, față de derivații acidului acrilic din cauza influenței acestor substituienți asupra polarității dublei legături, cum și din cauza împiedicărilor sterice date de aceștia.

Derivații acidului acrilic substituiți în poziția β ca de exemplu acidul crotonic, acidul citraconic, maleic au o comportare foarte diferită la polimerizare și, de aceea, nu sînt înglobați în mod convențional în denumirea de polimeri acrilici. De fapt polimerii acrilici fac parte din familia mai mare a polimerilor vinilici dar au proprietăți diferite și utilizări specifice în domeniul firelor și fibrelor sintetice, cauciucurilor sintetice, lacurilor și vopselelor.

Acidul acrilic este cunoscut de peste 100 de ani ca produs de oxidare a acroleinei. Polimerizarea unor derivați acrilici a fost și ea realizată înainte de sfîrșitul secolului trecut, însă dezvoltarea extraordinară a polimerilor acrilici a avut loc în ultimii douăzeci de ani.

Polimerii acrilici cu masă moleculară scăzută utilizabili în domeniul lacurilor și vopselelor sînt de două tipuri: termoplastici și reactivi (în special termoreactivi).

Din punctul de vedere al procesului de polimerizare avem de-a face cu polimerizări în bloc, în suspensie, în soluție și în emulsie.

Rășinile acrilice termoplastice dau pelicule caracterizate printr-un grad înalt de transparență, o rezistență deosebită la raze ultraviolete, lumină, apă și gaze. Rășinile acrilice reactive și mai ales cele termoreactive dau aceeași transparență deosebită, rezistență bună la îngălbenire, la raze ultraviolete, la intemperii și la mulți agenți chimici corozivi.

Lacurile și vopselele acrilice se folosesc la finisări în industria automobilelor, la avioane, piele artificială, finisarea maselor plastice, vopsele pentru aluminiu și aliajele sale, vopsele pentru aparate electrocasnice, vopsele fluorescente și luminiscente, cerneluri flexografice etc.

Răspîndirea utilizării polimerilor acrilici (rășini sintetice, mase plastice, fire și fibre sintetice) a fost ușurată de realizarea unor procedee economice de obținere a diferiților monomeri.

Astfel acrilonitrilul se obține:

a) din etilencianhidrină

$$\underset{\text{etilenoxid}}{\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2}} + \underset{\text{acid cianhidric}}{HCN} \longrightarrow \underset{\text{etilencianhidrină}}{\underset{OH}{CH_2}—\underset{CN}{CH_2}} \longrightarrow CH_2{=}CH—CN$$

Obținerea acrilonitrilului din etilencianhidrină are loc în prezența unor catalizatori carbonat de magneziu, fosfat de amoniu, formiat de sodiu, oxid de calciu, acid fosforic).

Scanned with OKEN Scanner

b) din acetilenă

$$C{\equiv}CH + HCN \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CN$$

în prezența unor catalizatori ca de exemplu soluție în acid clorhidric a clorurii cuproase și clorurii de amoniu.

c) din acetaldehidă

$$CH_3{-}CHO + HCN \longrightarrow CH_3{-}CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix} \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CN$$

d) din propilenă

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + NH_2 + 3/2O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CN + 3H_2O$$

Acidul acrilic și acrilații se obțin:

a) din etilencianhidrină

$$CH_2{-}CH_2 + HCN \longrightarrow \underset{\displaystyle OH \quad CN}{CH_2{-}CH_2} \begin{matrix}\nearrow CH_2{=}CH{-}COOH\\ \searrow CH_2{=}CH{-}COOR\end{matrix}$$

în prezența acidului sulfuric și a unui alcool sau a apei.

b) din acetilenă (procedeul Reppe)

$$4CH{\equiv}CH + 4ROH + Ni(CO)_4 \xrightarrow{H^+} 4CH_2{=}CH{-}COOR + Ni^{2+} + H_2$$

sau în prezența $\{NiBr_2[(C_6H_5)_3P]_2\}C_4H_9Br$
unde ROH este un alcool, un mercaptan sau apă.

c) din β-propiolactonă

$$CH_2{=}CO + CH_2O \longrightarrow \underset{\displaystyle O{-}{-}CO}{CH_2{-}CH_2} \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOR$$

Formarea acrilaților are loc în prezența alcoolilor și a sulfaților alchilici la 100—200°C.

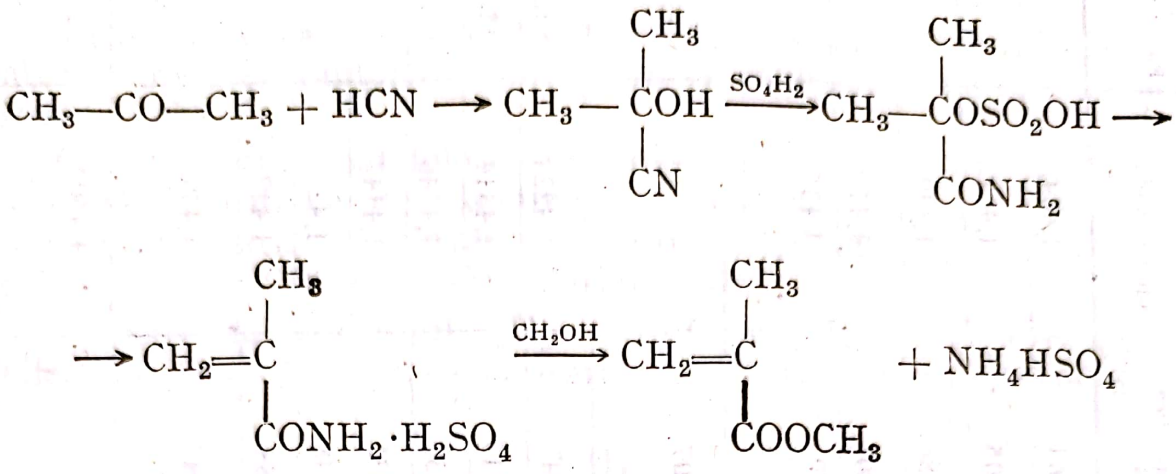
d) oxidarea propenei sau izobutenei.

Prin oxidare în prezența unor catalizatori (oxizi, fosfați, molibdați) se poate obține, în funcție de natura catalizatorilor, cu precădere acroleină sau acid acrilic sau alcool alilic.

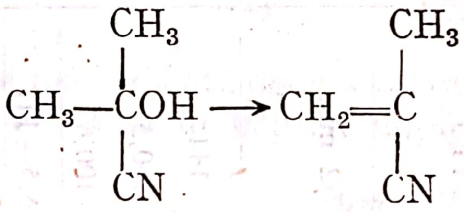
e) acrilații se pot obține și prin esterificare cu alcooli ai acidului acrilic sau prin reesterificarea acrilatului de etil cu alți alcooli.

Scanned with OKEN Scanner

Metacrilații se obțin mai ales prin intermediul acetoncianhidrinei și a sulfatului de metacrilamidă:



Tot din acetoncianhidrină se poate obține direct prin deshidratare metacrilonitrilul:

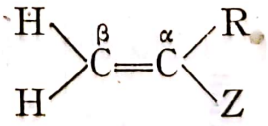


Ceilalți metacrilați se obțin prin reesterificare din metacrilat de metil cu alți alcooli.

În tabelul 10.5 sînt înscriși monomerii acrilici cei mai folosiți la obținerea rășinilor acrilice.

10.8.2. POLIMERIZAREA DERIVAȚILOR ACRILICI ȘI METACRILICI

Polimerizarea derivaților acrilici și metacrilici este o reacție în lanț. Ea poate avea loc prin mecanism radicalic sau anionic. Influența substituienților R și Z din poziția α este hotărîtoare:



Z este deobicei o grupă funcțională care atrage electroni ca de ex. $-COOH$, $-COOR$, $-CN$, $-CONH_2$
iar R este, de obicei, fie un atom de H fie un radical metil și el are o influ-

Tabelul 10.5. **Proprietățile esterilor acrilici și metacrilici monomeri**

Denumirea monomerului	Radicalul de alcool	Distilat °C, 5–95%	Greutate specifică 20°/4°	Indice refracție 20°C	Punct de topire °C
Acrilat de metil	$-CH_3$	79,6–80,3	0,9561	1,404	< −75
Acrilat de etil	$-C_2H_5$	99,4	0,9405	1,404	−72
Acrilat de *n*-butil	$-(CH_2)_3CH_3$	148,8	0,8986	1,149	−54,5
Acrilat *i*-butil	$-CH_2-CH-(CH_3)_2$	132	0,8896	1,415	–
Acrilat 2-etilhexil	$-CH_2-CH(C_2H_5)-C_4H_9$	213,5	0,89	1,435	−76
Acrilat glicidil	$-CH_2-CH(O)-CH_2$	57/2 mm	1,107		−41,5
Acid acrilic	$-OH$	141	1,047	1,4224	12–13
Acid metacrilic	$-OH$	160,5	1,1015	1,4314	15–15,5
Metacrilat metil	$-CH_3$	100,6	0,9430	1,4146	−48,2
Metacrilat etil	$-C_2H_5$	116,5–117	0,9135	1,4147	
Metacrilat *n*-butil	$-(CH_2)_3CH_3$	163	0,8948	1,421	
Metacrilat de *i*-butil	$-CH_2-CH-(CH_3)_2$	155	0,884	1,417	
Metacrilat de 2-etilhexil	$-CH_2-CH(C_2H_5)-C_4H_9$	135–147/75	0,8847	1,439	
Metacrilat glicidil	$-CH_2-CH(O)-CH_2$	77–78/2		1,4505	
Metacrilat β-hidroxietil	$-CH_2-CH_2-OH$	85–86/5		1,456	

Scanned with OKEN Scanner

ență mai mică asupra mezomeriei legăturii duble vinilice decît Z, are mai ales efecte sterice.

În polimerizarea radicalică inițierea are loc prin activarea legăturii duble vinilice cu ajutorul inițiatorilor, a căldurii, a radiațiilor sau a ultrasunetelor.

Ca inițiatori se pot folosi substanțe care la o anumită temperatură formează radicali ca de exemplu peroxizi, hidroperoxizi, peracizi și azoderivați alifatici. Cantitatea de inițiator calculată la monomeri este de 0,02—1,0 %. Cei mai folosiți inițiatori sînt:

— peroxidul de benzoil $C_6H_5—CO—O—O—OC—C_6H_5$ care se livrează flegmatizat cu 25 % apă și care are o activitate optimă între 60 și 90°C;

— peroxidul de cumil $C_6H_5—C(CH_3)_2—O—O—C(CH_3)_2—C_6H_5$ care are o tempe-

ratură de înjumătățire mai ridicată decît a peroxidului de benzoil (117°C față de 72°C în soluție 0,2 m în benzen după 10 ore);

— hidroperoxidul de cumen $C_6H_5—C(CH_3)_2—O—OH$ care are o tempe-

ratură de înjumătățire și mai ridicată de 158°C;

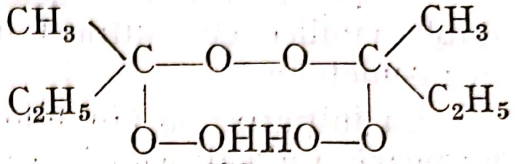
— azoizobutironitrilul $CH_3—C(CH_3)(CN)—N=N—C(CH_3)(CN)—CH_3$ care la 35°C începe

a da radicali și care se folosește, de obicei, în amestec cu peroxizi;

— diterțbutilperoxid $CH_3—C(CH_3)_2—O—O—C(CH_3)_2—CH_3$ care are o tempera-

tură de înjumătățire de 126°C și care se folosește mai ales la acrilarea rășinilor alchidice.

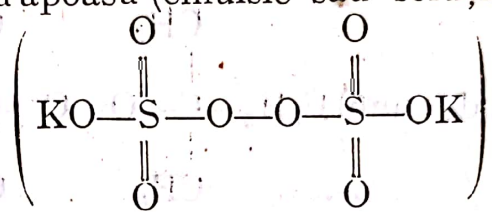
Se mai folosește peroxidul de dilauroil $C_{11}H_{23}—CO—O—O—OC—C_{11}H_{23}$ și peroxidul de metiletilcetonă



cu temperaturi de înjumătățire de 63°C respectiv 105°C.

Azoizobutironitrilul se folosește la polimerizări care au loc între 20 și 100° C dar mai ales între 50 și 70°C, peroxidul de benzoil la 80—95°C peroxidul de acetil la 70—90°C iar acela de diterțbutil și lauroil la 120—140°C.

La polimerizare în fază apoasă (emulsie sau soluție apoasă) se folosesc persulfatul de potasiu



; amoniu sau chiar apă oxigenată.

Pentru polimerizarea la temperaturi scăzute se folosec sistemul oxido-reducătoare. Ca substanțe oxidante se folosesc peroxizi, clorați, bromați, hipocloriți iar ca substanțe reducătoare sulfiți, mercaptani, hiposulfiți, tiosulfat, amine.

Viteza de polimerizare depinde liniar de rădăcina pătrată a concentrației în inițiator (fig. 10.2).

Pentru a împiedica inițiarea polimerizării se folosesc 0,01—0,1% inhibitori (chinone, fenoli, albastru de metilen, amine aromate) care permit astfel depozitarea monomerilor timp îndelungat la temperatura camerei.

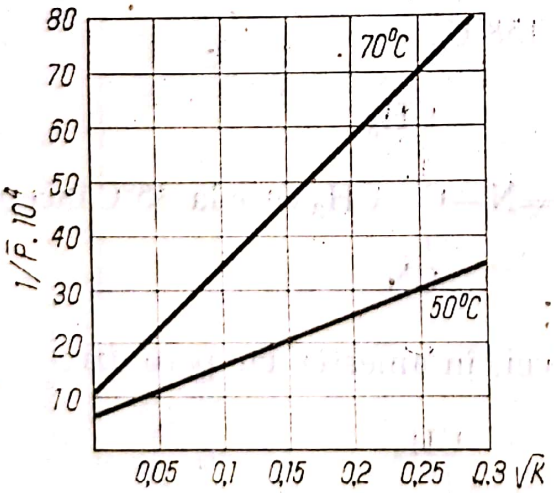
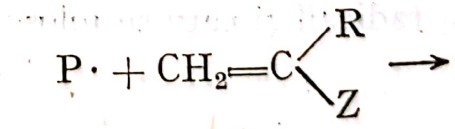
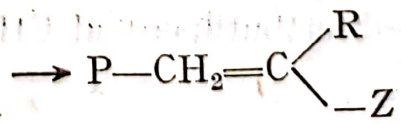


Fig. 10.2. Influența concentrației de inițiator asupra vitezei de polimerizare exprimată prin creșterea masei moleculare.

Reacția de inițiere constă din două faze: formarea unui radical și adiția primei molecule de monomer la acest radical:

$$P \longrightarrow P\cdot$$



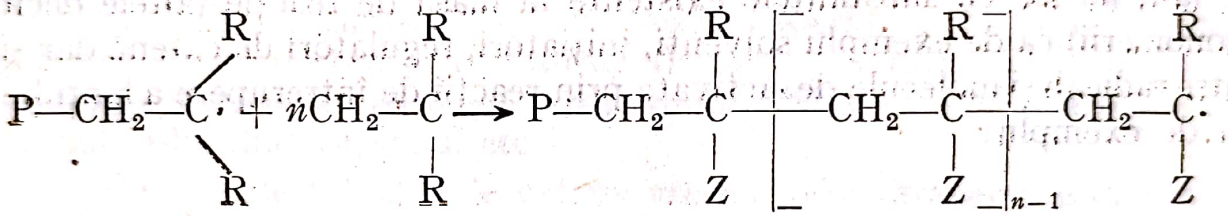


Viteza de inițiere depinde de natura inițiatorului respectiv de viteza sa de înjumătățire de solubilitatea sa în monomer și mai ales de temperatura de lucru avînd o energie de activare ridicată (de obicei circa 30 kcal/mol) (tabelul 10.6).

Tabelul 10.6. **Activitatea unor inițiatori de polimerizare** [98]

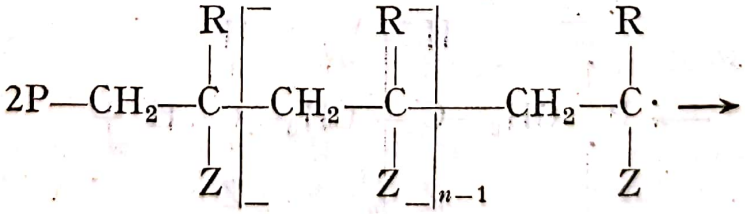
Denumirea	Energia de activare a descompunerii, kcal/mol	Constanța vitezei de descompunere kcal × 10^5 s.	Temperatura °C
Azoizobutironitril	29,5	0,85	60
Peroxid de acetil	32,5	0,7	80
Peroxid de benzoil	29,7	4,7	85
Peroxid de *t*-butil	35,1	3,0	130
Hidroperoxid de di-tebutil	40,8	0,43	155
Peroxid de cumil	40,7	1,6	115

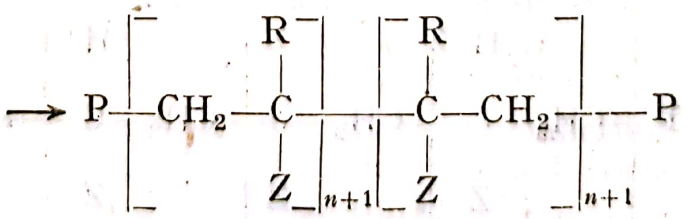
A doua fază a polimerizării radicalice este creșterea lanțului:



Reacția de creștere a lanțului cere energii de activare cu mult mai reduse și deci nu este atît de dependentă de temperatura de reacție.

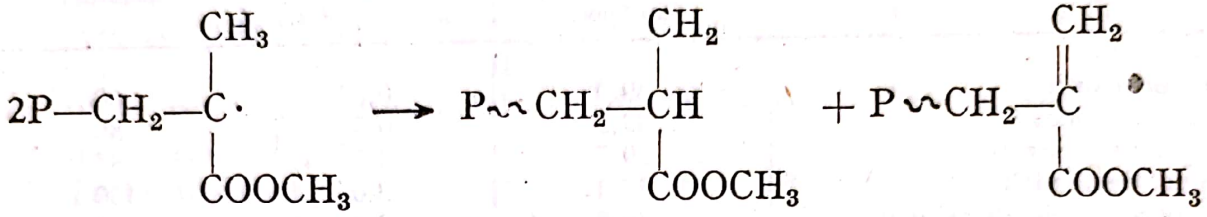
Întreruperea creșterii lanțului are loc la polimerii acrilici mai ales prin combinarea a doi macroradicali:



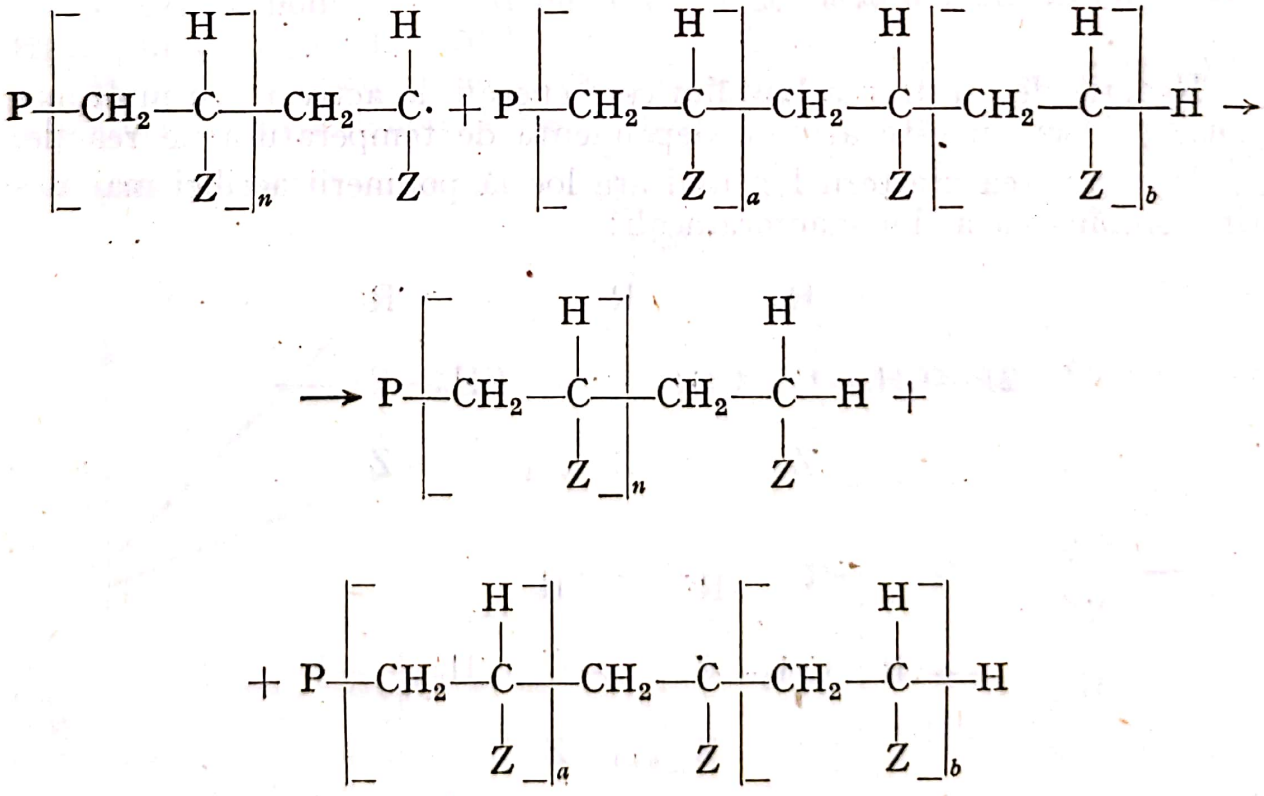


Întreruperea creșterii lanțului poate avea loc și prin combinarea cu un radical de inițiator sau prin disproporționare cînd se obțin produse cu o masă moleculară mai scăzută.

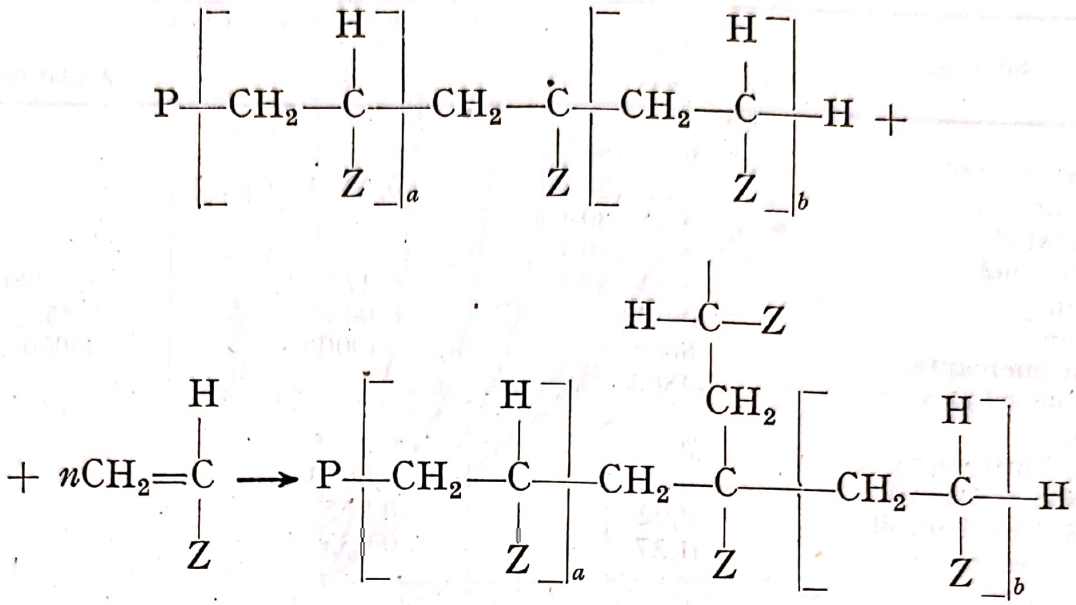
La polimerizarea radicală a metacrilatului de metil are loc mai ales (70—80 %) disproporționarea cînd se obține și o macromoleculă cu o terminare nesaturată.



În principiu se obțin astfel polimerii liniari dar în practică prin transferuri de catenă se obțin polimeri ramificați. Aceste transformări de lanț au loc cu substanțele existente în masa de reacție (altele decît monomerii) ca de exemplu solvenți, inițiatori, regulatori de catenă dar și între radicali și molecule dezactivate prin reacții de întrerupere a lanțului ca de exemplu:

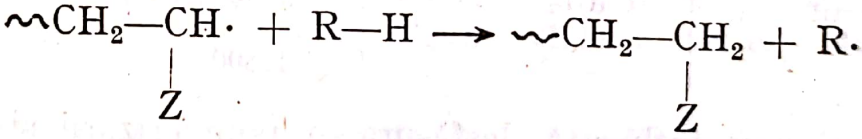


Noul macroradical format poate da polimeri ramificați:



Pentru evitarea formării de polimeri ramificați se micșorează temperatura de polimerizare sau în mod deliberat se folosesc substanțe străine cu o constantă de transfer de lanț mai ridicată (regulatori de catenă). Se folosesc mai ales derivații sulfului ca de ex. terț-dodecilmercaptanul, *n*-butilmercaptanul etc.

Reacția de transfer de catenă are loc prin atragerea atomului cel mai slab legat din substanța străină și trecerea lui în lanțul de polimer, substanța străină devenind la rîndul ei un radical care poate adiționa monomeri.



Prin transfer de lanț se obțin polimeri cu mase moleculare mai mici — viteza de consumare a monomerilor nu este schimbată dar gradul mediu de polimerizare este micșorat.

Constantele de trasfer de lanț ale unor substanțe definite de F l o r y ca raportul dintre constantele vitezei de transfer de lanț cu aceste substanțe și vitezei de propagare a lanțului sînt date în tabelul 10.7.

Constantele de transfer de lanț ale monomerilor au valori între 10^{-5} și 10^{-4} deci nu prezintă o problemă în mod normal pentru limitarea masei moleculare a polimerului (tabel 10.8).

Tabelul 10.7. **Constante de transfer de lanț ($C.10^4$) ale unor substanțe (la 60° C)**

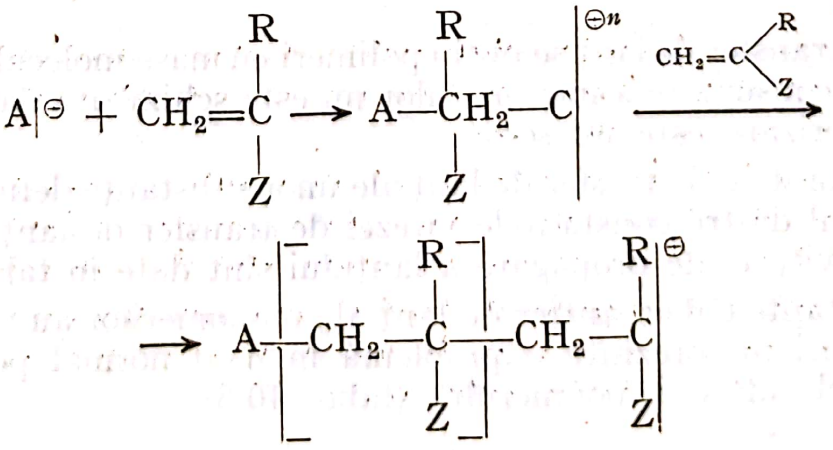
Substanța	Constanța de transfer de lanț față de		
	Metacrilat de metil	Stiren	Acrilat de metil
Acetat de etil	0,24 (80°C)		
N-butanol	0,25 (80°C)	0,40 (80°C)	
Izobutanol	0,25 (80°C)		
Sec-butanol	0,85 (80°C)		
Toluen	0,53 (80°C)	0,125	2,7 (80°C)
Benzen	0,075	0,023	0,45 (80°C)
N-butilmercaptan	6600	210000	16000 (80°C)
terț-dodecilmercaptan	1800		
Azoizobutironitril	0	0	
Peroxid terț-butil	0	0,0013	
Peroxid de benzoil	0,02	0,055	
Hidroperoxid de terț-butil	1,27	0,033	

Tabelul 10.8. **Constantele de transfer ale monomerilor față de monomeri și polimeri**

MONOMER	$Cu \times 10^4$ la 60°C	$Co \times 10^4$ la 60°C	către Polimerul
Acrilamidă	0,6	—	—
Acrilonitril	0,26—0,3	240—1270	poli MAN
Acrilat de metil	0,036—0,325	0,5—1,0	poli AM
Metacrilat metil	0,07—0,18	0,1—2,1	poli MAM
Stiren	0,6—1,1	16,4—17,5	poli MAM
Acetat vinil	1,75—2,8	21	poli MAM
Metacrilat butil	0,14	7700	poli MAM
Metacrilat etil	0,259	—	—
Acrilat etil	—	12800	poli MAN

Solvenții pot influența desfășurarea polimerizării și prin viscozitatea soluției de polimer care se formează în cursul polimerizării (fig. 10.3).

Polimerizarea anionică poate fi reprezentată astfel:



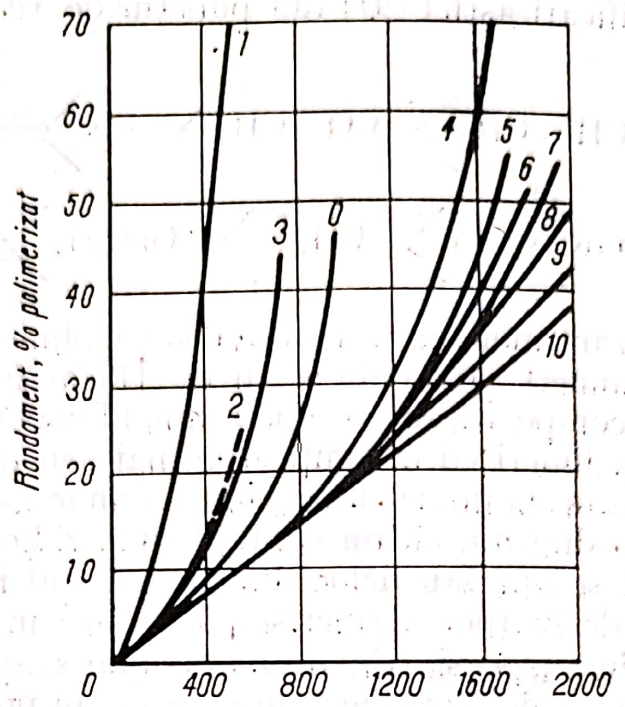


Fig. 10.3. Randamentul polimerizării metacrilatului de metil în diferiți solvenți la 40°C:

0 — fără solvent; *1* — stearat butil; *2* — heptan; *3* — ciclohexan; *4* — acetat amil; *5* — alcool amilic; *6* — acetat etil; *7* — CCl; *8* — benzen; *9* — cloroform; *10* — clorură de metilen. Ob. *1—3* nesolvenți pentru polimer; *4—7* solvenți slabi pentru polimer; *8—10* solvenți buni pentru polimer.

Energia de activare a polimerizării anionice este mai scăzută decît aceea a polimerizării radicalice, de aceea ea poate avea loc și la temperaturi mai scăzute iar masa moleculară a polimerilor este de obicei, mai scăzută.

Polimerizarea are loc în prezența unor metale alcaline (de exemplu Li), compuși organometalici (alcaliamide, alcoolați alcalini, compuși tip Grignard) compuși de adiție a metalelor alcaline cu aromate.

Cea mai mare parte din rășinile acrilice sînt însă copolimeri, respectiv în lanțul macromolecular se găsesc reprezentanți toți monomerii din amestecul inițial. Amestecurile de homopolimeri nu prezintă proprietățile interesante pe care le au copolimerii acelorași monomeri și, de obicei, nici nu sînt amestecuri omogene fiind ușor de separat (de ex. prin solventări selective).

Capacitatea de reacție a monomerilor depinde de substituenții dublei legături vinilice și ea este cu atît mai mare (energia de activare este mai scăzută) cu cît macroradicalul este mai stabil la rezonanță. Substi-

tuenții pot fi clasificați astfel [97] din punctul de vedere al capacității de reacție.

$$-C_6H_5 > -CH=CH_2 > -CO-CH_3 > -CN > -CONH_2 > -$$

$$-COOR > -Cl > -CH_2X > -OOCH_3 > -OR$$

La copolimerizare monomerii reactivi se copolimerizează mai rapid, amestecul de monomeri sărăcindu-se în ei. Dn această cauză, copolimerul obținut are compoziții diferite de-a lungul copolimerizării. Pentru obținerea unor copolimeri cu o compoziție mai constantă se procedează la sinteză prin adaosuri la intervale regulate a unor amestecuri de monomeri cu compoziție diferită, cu un conținut mai ridicat din monomerul mai reactiv și mai scăzut sau deloc din monomerul mai puțin reactiv.

Polimerizarea derivaților acrilici se poate face în masă (în absența oricărui solvent), în suspensie (în prezența unui nesolvent — polimerizarea avînd loc în faza de monomer), în emulsie (în prezența unui nesolvent, de obicei, apa și a unui inițiator solubil în acest nesolvent), în soluție (într-un solvent atît al monomerilor cît și al polimerilor), de precipitare (într-un nesolvent).

Polimerizarea în masă se folosește mai ales pentru obținerea plăcilor de mase plastice (de ex. metacrilatul de metil) și a maselor dentare, polimerizarea în suspensie se folosește mai ales pentru mase de injecție sau de presare, polimerizarea în emulsie pentru elastomeri, auxiliari textili, pielărie și hîrtie, adezivi și vopsele emulsionate, polimerizarea în soluție pentru fibre sintetice și mai ales pentru lacuri și vopsele iar polimerizarea de precipitare tot pentru fibre sintetice.

Din punctul de vedere al monomerului predominant se realizează polimeri pe bază de acid acrilic, pe bază de acrilonitril, pe bază de acrilamidă și pe bază de acrilați.

Pentru domeniul lacurilor și vopselelor, adezivilor auxiliarilor textili și pielărie copolimerii esterilor metacrilici sînt cei mai importanți.

Rășinile acrilice pot fi clasificate și din punctul de vedere al compoziției în rășini termoplastice fără grupe reactive și rășini reactive (sau termoreactive).

Ca rășini termoplastice care formează pelicule prin evaporarea solventului sau coalescență (în cazul emulsiilor) se folosesc fie homopolimeri, fie copolimeri care provin din amestecuri de monomeri care pot fi la rîndul lor în monomeri ce dau polimerului proprietăți de rigitate, duritate și monomeri care dau polimeri cu elsticitate și flexibilitate ridicată.

Din prima categorie fac parte metacrilatul de metil, stirenul, acrilatul de metil iar (met) acrilatul de fenil, de ciclohexil iar din a doua

Scanned with OKEN Scanner

categorie metacrilații de etil, de *n*- și izopropil, de *n*- și izobutil, de 2-etilhexil sau octil (tabelul 10.4) Schimbărie în proprietățile polimerilor acrilici cu natura grupei alchil a esterului este dată și de temperatura de tranziție vitroasă a homopolimerilor (tabelele 10.9 și 10.10 și fig 10.4).

Tabelul 10.9. **Efectul grupei alchil unor proprietăți ale polimerilor acrilici [101]**

Homopolimer din	Rezistență la alungire psi	% alungire la rupere
Metacrilat de metil	10 500	1
Metacrilat de etil	5 400	25
Metacrilat de *n*-butil	500	300
Acrilat metil	1 005	750
Acrilat etil	33	1 800
Acrilat *n*-butil	3	2 000

Tabelul 10.10 **Temperatura de tranziție vitroasă a unor homopolimeri [101]**

Monomer	T_g, °ψ	Monomer	T_g, °C
Acrilat metil	8	Metacrilat metil	105
Acrilat etil	−22	Metacrilat etil	65
Acrilat *i*-propil	− 5	Metacrilat *i*-propil	81
Acrilat *n*-butil	−54	Metacrilat *n*-butil	20
Acrilat *t*-butil	41	Metacrilat *t*-butil	107
Acrilat 2-etilhexil	−85	Metacrilat *n*-hexil	− 5
Acrilat ciclohexil	−15	Metacrilat lauril	−65
Acrilonitril	96	Metacrilat fenil	110
Stiren	100	Metacrilat ciclohexil	66
		Metacrilat 2-hidroxietil	55
		Metacrilat hidroxipropil	26

Temperatura de tranziție vitroasă a copolimerilor (T_g) se calculează prin ecuația:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{G_1}{T_{g1}} + \frac{G_2}{T_{g2}} + \text{——} + \frac{G_n}{T_{gn}} + \text{——}$$

unde T_{g1}, T_{g2},——T_{gn}, sînt temperaturile, în °K, a homopolimerilor iar G_1, G_2——G_n sînt greutățile procentuale din monomerii respectivi existente în copolimer.

Temperatura de tranziție vitroasă dă informații importante în legătură cu copolimeri care pot fi realizați pentru anumite scopuri. Dar și alte proprietăți intervin. Se poate vedea din tabelul 10.11 și fig. 10.5

Scanned with OKEN Scanner

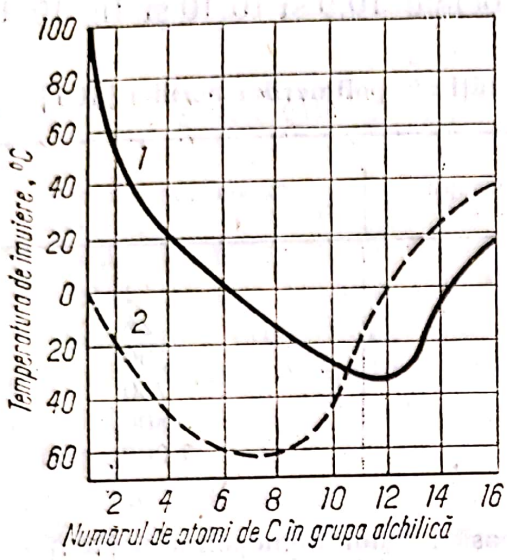


Fig. 10.4. Temperatura de înmuiere a homopolimerilor (met) acrilici
1 — polimetacrilați; *2* — poliacrilați.

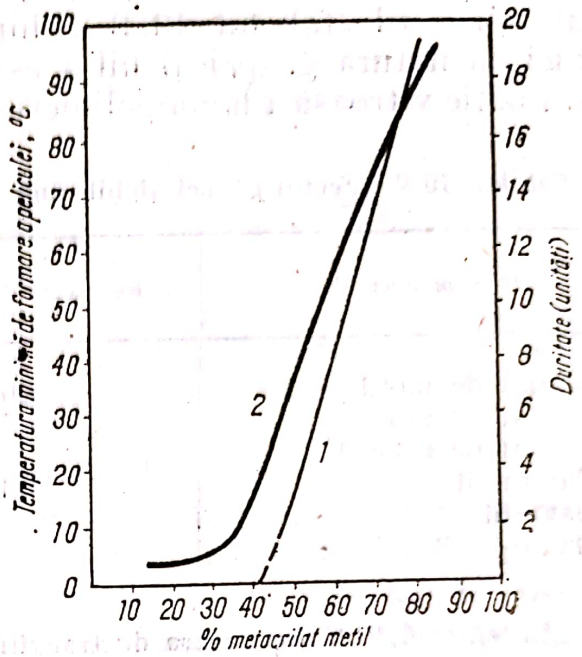


Fig. 10.5. Efectul conținutului în metacrilat de metil într-un copolimer cu acrilat de etil:
1 — temperatura minimă formarea peliculei; *2* — duritate.

influența fiecărui monomer asupra unor proprietăți specifice ale peliculelor.

Adesea în compoziția copolimerilor se utilizează stiren atît pentru prețul său scăzut cît și pentru contribuția sa la duritate și la rezistența la apă, alcalii, detergenți, ceață salină, umiditate și pătare. El scade însă flexibilitatea, stabilitatea culorii și luciului.

Rășinile acrilice termoplastice se folosesc ca atare sau în combinație cu nitroceluloză, rășini fenolice, maleice, în lacuri pentru avioane, pentru lemn, pentru metale neferoase, pentru piele artificială din PVC, reparații auto (în special sub formă de aerosoli), lacuri detașabile, lacuri pentru decalcomanie precum și ca rășini complimentare în vopsele tip plastisol și organosol.

Rășinile acrilice de acest tip sînt comercializate sub denumiri ca ELVACITE, ACRYLOID, PLEXIGUM, SYNOCRYL, VIACRYL. La noi în țară sînt produse sub denumirea comercială de ROMACRIL (anexa 11).

Caracteristicile polimerilor sînt influențate foarte mult de condițiile de polimerizare (% inițiator, timp și temperatură de reacție, concentrația în monomer, natura solventului). La același monomer cu creșterea masei moleculare se îmbunătățesc proprietățile sale însă crește viscozitatea și scade concentrația soluțiilor care se pot utiliza. În practică se folosesc polimeri cu mase moleculare de circa 90 000.

Scanned with OKEN Scanner

Cu mult mai importanți sînt însă copolimerii (met) acrilici termoreactivi care au în structura lor grupe chimice capabile de reacție ulterioară care conduc la reticulare.

Această reticulare are loc între diferitele grupe reactive ale rășinii sau între grupele ei reactive și acele ale unei alte rășini sintetice care este introdusă în acest scop în compoziția lacului.

Reacția are loc la temperaturi de 120—200°C.

Grupele reactive care pot fi folosite sînt:

— grupe carboxilice inclusiv sărurile lor de amoniu sau cu baze organice azotoase volatile;

— grupe amide inclusiv N-alcoximetilamidele, N-hidroximetilamidele.

— grupe hidroxilice;

— grupe oxiranice (epoxi);

— duble legături alilice și mai rar folosite grupele aminice și izocianat.

Grupele carboxilice pot fi introduse în copolimer prin utilizarea în amestec a unor monomeri ca acidul acrilic.

$CH_2=CH-COOCH$, acidul metacrilic $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-COOH$

acidul itaconic $CH_2=\underset{\displaystyle CH_2-COOH}{\overset{|}{C}}-COOH$, anhidrida

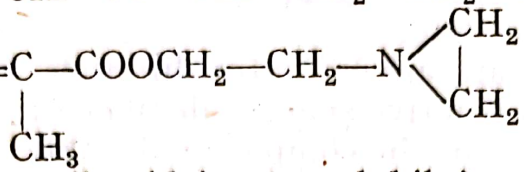
maleică $\begin{matrix} CH-CO \\ \| \quad\quad >O \\ CH-CO \end{matrix}$, acidul fumaric $\begin{matrix} HOOC-CH \\ \| \\ CH-COOH \end{matrix}$

Ceilalți comonomeri sînt, de obicei, stirenul și acrilații sau metacrilații. Rășinile acrilice carboxilice reticulează prin reacție cu rășini epoxidice (din bisfenol *A* și epiclorhidrină) sau cu rășini acrilice conținînd grupe epoxidice.

Prin utilizarea unei cantități mai mari de monomer cu grupe carboxilice se obțin rășini care neutralizate cu amoniac sau baze azotoase volatile devin solubile în apă.

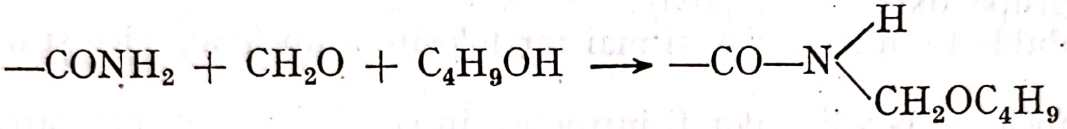
Rășinile conținînd grupe amidice sau derivate au în compoziția monomeri ca acrilamida $CH_2=CH-CONH_2$, metacrliamida $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CONH_2$, metilolacrilamida $CH_2=CH-CONH-CH_2OH$, N-butoxi-

etilacrilamida $CH_2=CH-CO-NH-CH_2-CH_2-OC_4H_9$, 2-(1-aziridinil) etilmetacrilat

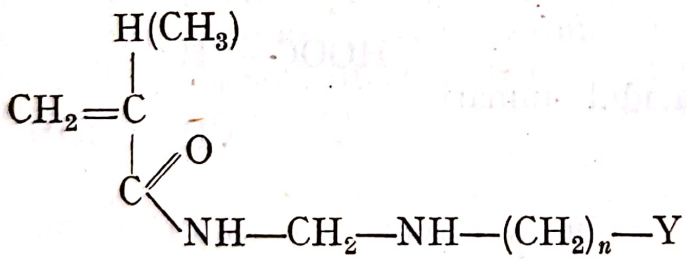


Homopolimerul acrilamidei este solubil în apă și se folosește ca adjuvant pentru flocularea supensiilor din apă (în instalații de ape reziduale, flotarea minereurilor etc.) și la tratarea superficială a hîrtiei.

Copolimerii cu grupe amidice dau pelicule prin reacție cu rășini epoxidice, rășini ureo sau melaminoformaldehidice. Prin tratarea imediat după polimerizare a rășinii cu formaldehidă în mediu alcoolic se realizează o transformare parțială sau totală a grupelor amidice:



Pentru alcoximetilolare se folosește fie paraformaldehidă depolimerizată în alcool butilic (sau alt alcool), fie o soluție concentrată și stabilă de formaldehidă în alcool cu un conținut scăzut în apă (circa 40 % CH_2O, 53 % C_4H_9OH, 7 % H_2O). Aceste tipuri de rășini acrilice se folosesc la obținerea unor lacuri cu uscare la cuptor, ca lianți pentru imprimare textilă, ca lianți pentru stofe nețesute (non woven fabrics). Se pot introduce în compoziția copolimerului și altele grupări reactive care permit extinderea domeniilor de ultilizare ca de exemplu cu baze Mannich:



$Y = -OH, -COOH, -SO_3H, -CN$

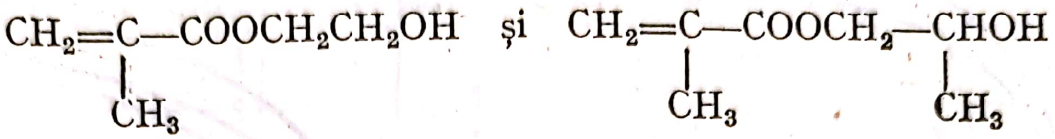
Acești polimeri ca și cei realizați prin metilolare și eterificarea grupelor amidice reticulează în mediu acid cu formarea de punți metilenice.

Rășinile acrilice cu grupe amidice sînt folosite, de obicei, fără agent de reticulare extern dar necesită temperaturi mai ridicate de reticulare (peste 145°C și de obicei 175—200°C). Se pot introduce însă în macromoleculă grupe reactive ca de ex; N,N'—bismetoximetil,—NN etilenuree, amide cu conținut de clor sau sulf ca: amida acidului β-sulfatoetilmetacrilic.

S-au realizat și polimeri colorați prin condensarea la grupele metilolice ale unor astfel de copolimeri a coloranților azoici, de antrachinonă ftalocianină.

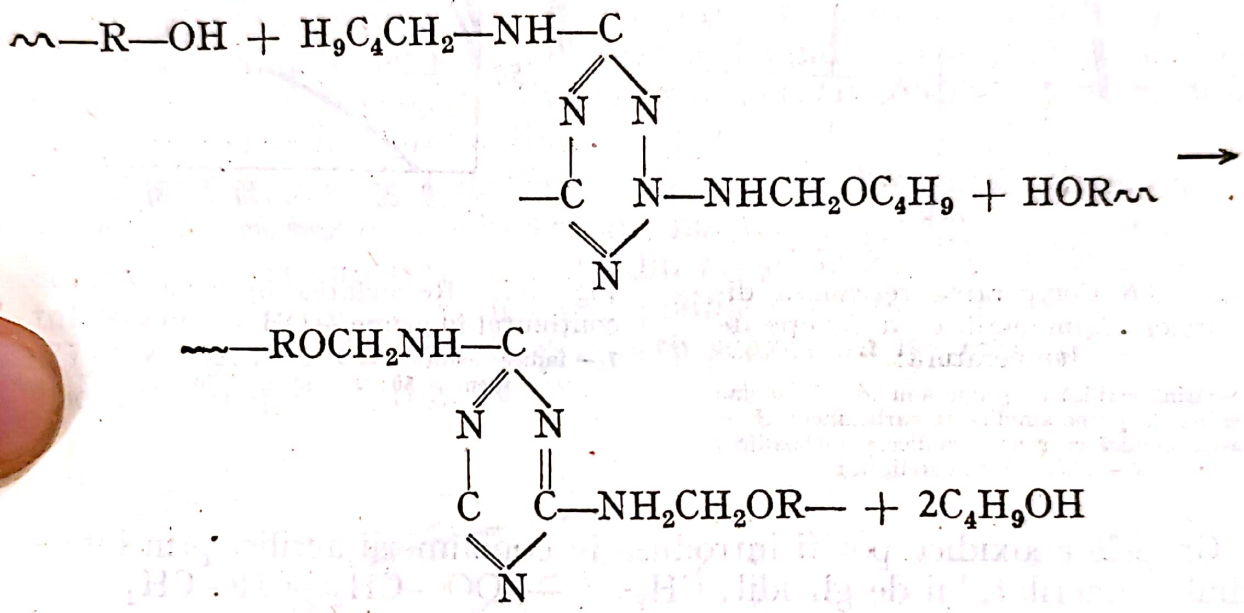
Scanned with OKEN Scanner

Grupele hidroxilice se pot introduce în copolimer prin utilizarea unor esteri acrilici conținînd grupe hidroxilice ca β-hidroxietil sau β-hidroxipropilmetacrilații.



sau acrilații corespunzători.

Rășinile cu grupe hidroxilice reticulează prin reacție cu rășini epoxidice, cu poliizocianați, cu rășini ureo sau melaminoformaldehidice eterificate în prezența unor catalizatori acizi:



Reticularea aceluiași polimer făcută cu o rășină epoxi este mai flexibilă decît aceea făcută cu o rășină melaminoformaldehidică eterificată, dar scade rezistența peliculei la solvenți.

Comparînd rășinile din aceste prime 3 categorii (fig. 10.6) prin extracția cu solvenți a peliculelor obținute la diferite temperaturi se constată că rășinile cu grupe amidice necesită temperaturi mai ridicate de uscare. Rășina conținînd grupe amidice abia la 150°C începe să dea rezultate acceptabile iar rezultatele bune (96 %) substanțe neextractibile la 180°C.

Rășina hidroxilică la 120°C dă rezultate acceptabile care nu pot fi însă îmbunătățite decît prin adăugarea de catalizatori.

În fig. 10.7 se arată influența conținutului în grupe hidroxilice și carboxilice asupra reticulării în peliculă. Creșterea cantității de grupe hidroxilice îmbunătățește reticularea cu o tendință de nivelare la indice hidroxil de 70. În schimb, introducerea de grupe carboxilice influențează în bine reticularea numai pînă la un maxim (indice aciditate = 50) ca apoi să o îmbunătățească scăzînd în special rezistența la apă a peliculei.

Scanned with OKEN Scanner

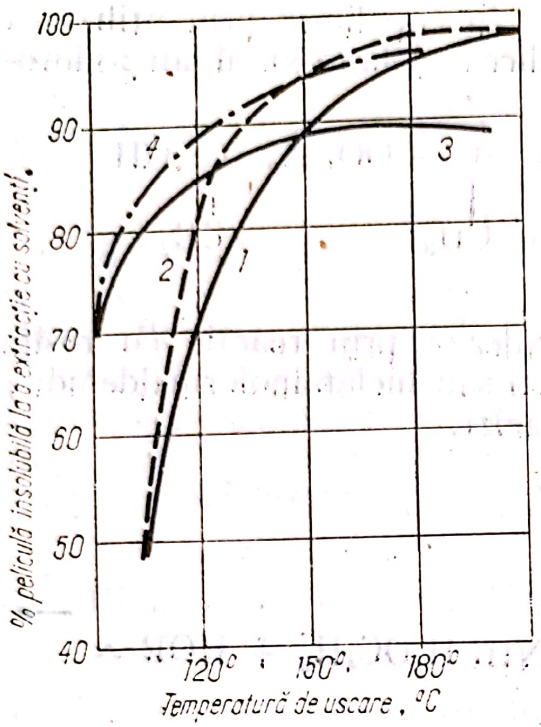


Fig. 10.6. Compararea reticulării diferitelor rășini acrilice în funcție de temperatură:

1—rășină acrilică cu grupe amidice; *2*—rășină acrilică cu grupe amidice și carboxilice; *3* — rășină acrilică cu grupe amidice și carboxilice; *4* — rășina 3 cu catalizator.

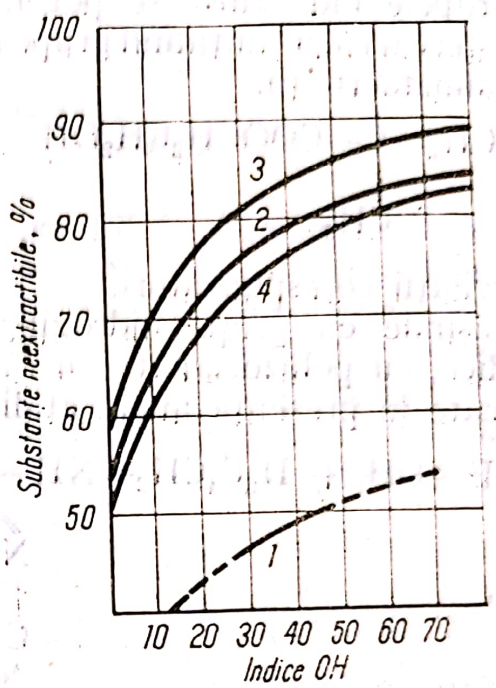


Fig. 10.7. Reticularea în funcție de conținutul în grupe —OH și —COOH:

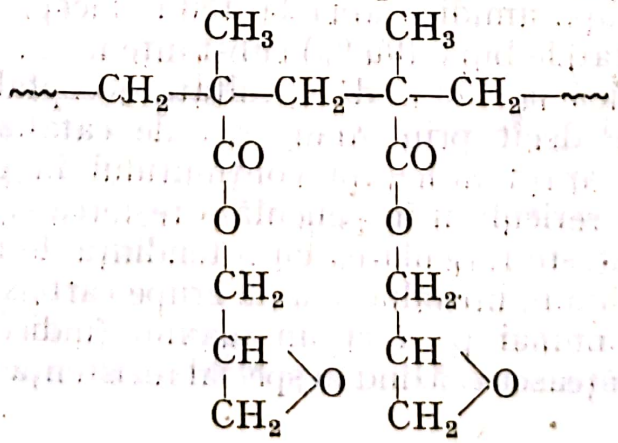
1 — indice aciditate ≦ 5; *2* — idem = 35; 3— idem = 50; *4* — idem = 70.

Grupele epoxidice pot fi introduse în copolimerii acrilici prin intermediul metacrilatului de glicidil: $CH_2=C(CH_3)-COO-CH_2-CH(O)CH_2$

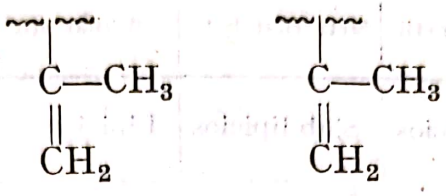
Acesta se fabrică din acrilat de Na sau K cu epiclorhidrină [104] în prezența clorurii de tetrametilamină.

În același mod se fabrică și acrilatul de glicidil.

Datorită structurii sale specifice metacrilatul de glicidil poate participa la copolimerizări vinilice dînd polimeri conținînd grupe epoxi



sau la poliesterificări (prin intermediul grupelor epoxi) dînd polimeri nesaturați



Metacrilatul de glicidil copolimerizează ușor cu metacrilatul și acrilații și cu stirenul dar mult mai greu cu acetatul și clorura de vinil.

La aceste copolimerizări s-a constatat că grupele epoxidice nu scad în mod semnificativ iar viteza de reacție depinde de compoziția amestecului de monomeri și este cu atît mai mare, cu cît conținutul în metacrilat de glicidil este mai mare (fig. 10.8).

Cînd în amestecul de monomer se introduce acid metacrilic sau acrilic nu are loc o copolimerizare normală. Yoshini și alții (102] consideră că la cantități scăzute din acești monomeri (tabelul 10.11 și tabelul 10.12) are loc totuși o copolimerizare deși în lucrările proprii [77] am stabilit că, chiar la proporții scăzut au loc esterificări, grupele epoxidice dispărînd (fig. 10. 9).

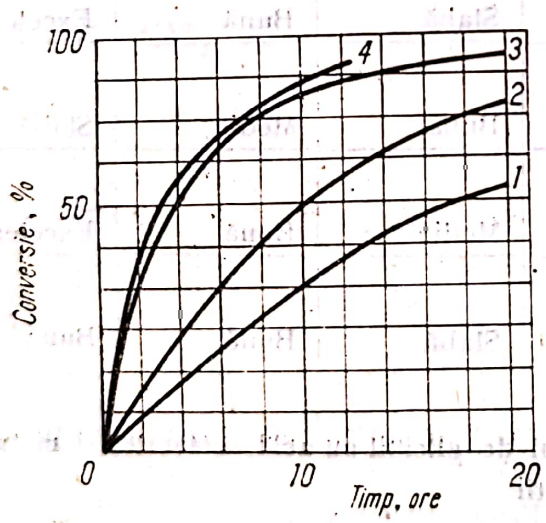


Fig. 10.8. Evoluția conversiei în timp la copolimerizarea metacrilatului de glicidil la 60°C în mediu de acetonă, inițiator azoizobutironitril:

1 — metacrilat glicidil — stiren 52: 46; *2* — metacrilat glicidil — stiren 75: 25; *3* — metacrilat glicidilacrilatmetil 71:29; *4* — metacrilat glicidlacrilonitril 6 :40.

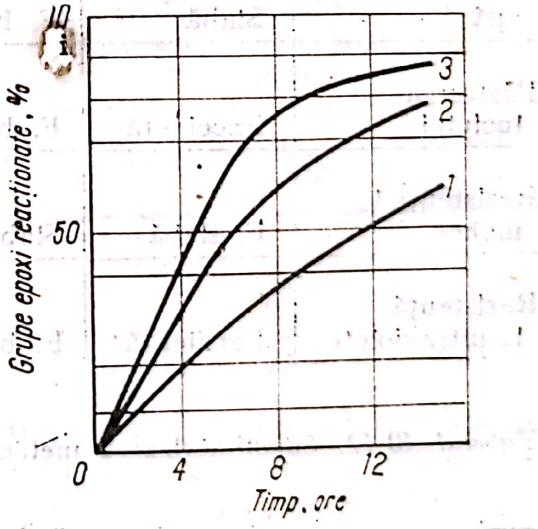


Fig. 10.9. Reacția unor copolimeri metacrilat de glicidilmetacrilat de metil cu acid metacrilic la 86°C, catalizator clorură de trietilbenzoilamoniu:

1 — metacrilat de metil - metacrilat glicidil 80: 20; *2* — idem, 60: 40; *3* — idem, 20: 80.
abscisă = Timp, ore
ordonată = grupe epoxi reacționate, %.

Tabelul 10.11. **Efectul monomerului asupra unor proprietăți ale polimerilor [101]**

Proprietatea	Metacrilat metil	Metacrilat butil	Acrilat etil	Acrilat butil	Acrilat etil hexil
Lipiciozitate	Nelipicios	Slab lipicios	Lipicios	Foarte lipicios	Extrem de lipicios
Duritate	Dur	Moale	Moale și plastic	Foarte moale	Foarte moale, neplastic
Rezistență la alungire	Ridicată	Scăzută	Scăzută	Foarte scăzută	Extrem de scăzută
Alungire	Scăzută	Ridicată	Foarte mare	Extrem de mare	Extrem de mare
Aderență între straturi	Slabă	Bună	Excelentă	Medie	Slabă
Rezistență la solvenți	Excel. la alifatice	Bună	F. bună	Slabă	Scăzută
Rezistență la apă	Slabă	F. bună	Slabă	Bună	Excelentă
Păstrarea luciului	Excelentă	F. bună	Bună	Medie	Slabă
Rezistența la îngheț	F. slabă	Slabă	Medie	Bună	Excelentă
Rezistență la ultraviolete	Excelentă	F. bună	Slabă	Bună	Bună

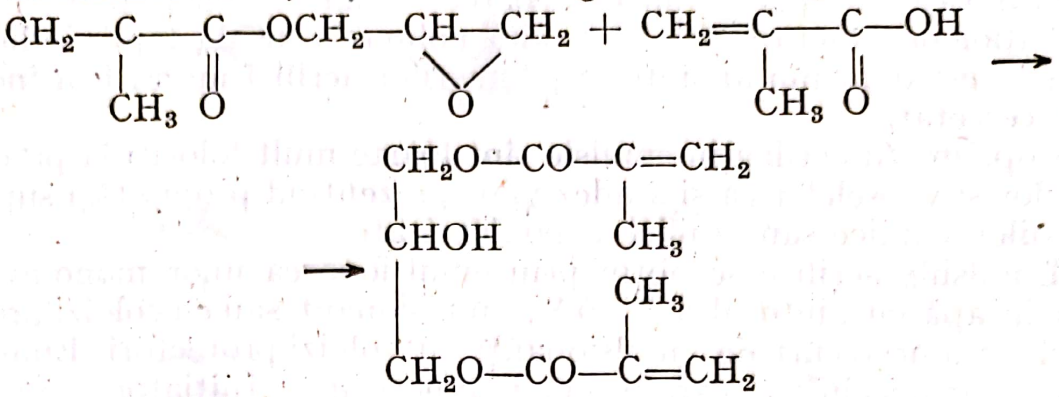
Tabelul 10.12. **Copolimerizarea metacrilatului de glicidil cu acid metacrilic și metacrilat de metil**

Amestec monomeri % greut.			Ore	Aspect soluție	Solubilitate copolimeri dimetil sulfoxid
MAG	MAM	AMA			
33,3	33,3	33,3	2	gel	—
10,3	69,0	20,7	2	vîscos	insolubil
29,0	64,5	6,5	2	vîscos	parțial solubil
5,5	90,9	3,6	5	normal	solubil

Inițiator peroxid benzoil, 60°C, solvent metiletilcetonă

Scanned with OKEN Scanner

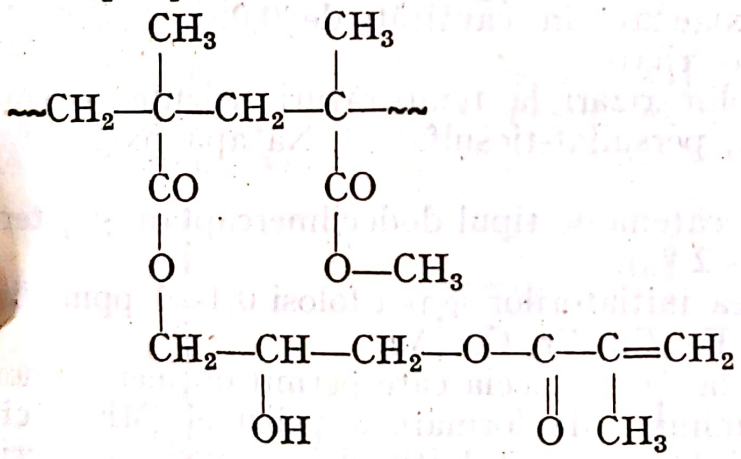
Cu acid metacrilic, metacrilatul de glicidil dă un glicerindimetacrilat.



Această reacție are loc chiar în amestecul de monomeri fiind mai rapidă decît copolimerizarea lor, produsul rezultat dimetacrilatul luînd el parte la copolimerizări.

Copolimerizări realizate direct cu butandioldimetacrilat au condus la copolimeri cu viscozități ridicate și solubilități foarte slabe ceea cea arată o structură foarte ramificată și chiar parțial reticulată [97].

În cazul reacției ulterioare a copolimerului metacrilat de metil/metacrilat de glicidil cu grupe epoxidice cu acid metacrilic se obține structura [102].



Tabelul 10.13. **Copolimerizarea metacrilatului de glicidil cu acid metacrilat de metil (5,5; 3,6; 90,9) inițiator peroxid de benzoil, la 60° C în metil etil cetonă**

Ore	Indice de aciditate	Echivalent epoxi 100 g
1	23,7	0,72
3	22,2	0,62
5	22,2	0,59
calculat	23,7	0,61

Copolimerul conținînd grupe epoxidice reacționează și cu fenoli, anilină, amine acizi comportîndu-se ca o rășină epoxidică [97].

Copolimerii acrilici termoreactivi se folosesc pentru finisarea frigiderelor, mașinilor de spălat, instalațiilor de aer condiționat, pentru finisarea tablei subțiri de aluminiu în suluri (coil-coating) și mai ales în finisarea automobilelor.

În literatură se citează studii privind polimerizarea stereospecifică a derivaților acrilici ca mase plastice și în primul rînd a metacrilatului de metil.

A fost studiată polimerizarea omologilor superiori ai acrilonitrilului de către N a t t a, S m e t s, T e s s m a r și colaboratorii. Din studiile de pînă în prezent a rezultat [97] că nu se obțin cîștiguri substanțiale

în ceea ce privește proprietățile produselor respective așa cum se obține în cazul rășinilor poliolefinice, deoarece chiar în cazul polimerizărilor convenționale atactice 80—85 % din polimer este de fapt sindiotactic. Totuși acest domeniu al sintezei polimerilor acrilici nu au fost încă suficient cercetat.

Copolimerii acrilici în emulsie sînt foarte mult folosiți la producerea lacurilor și vopselelor ca și a adezivilor prezentînd proprietăți superioare emulsiilor vinilice sau vinilice copolimerizate.

Emulsiile acrilice se obțin prin emulsionarea unor monomeri insolubili în apă cu ajutorul a 2—6 % emulsionant sau cu coloizi protectori sau chiar amestecuri de emulsionanți cu coloizi protectori. Emulgatorii formează și miceliile în care începe polimerizarea. Inițiatorii sînt solubili în apă iar concentrația în monomeri a emulsiei este de 35—55 %. Emulgatorii utilizați pot fi anionici (săruri al alcoolilor grași sulfinați acizi sulfonați, alchil ai alchilarilsulfonați, alchilfenil al polichlicol-sulfonați. Emulgatorii cationici care se folosesc sînt derivați cuaternari de amoniu sau 1-hexadecilpiridiniumclorură.

Coloizii protectori folosiți sînt alcoolul polivinilic cu diferite grade de polimerizare și saponificare, homopolimerii acizilor acrilici sau metacrilici, poliacrilamida sau polivinilpirolidona.

Inițiatorii de polimerizare folosiți sînt peroxizi anorganici ca persulfatul de K sau NH_4, apa oxigenată în cantități de 0,001—0,05 % la acrilați și 0,1—0,2 % la metacrilați.

Se pot folosi pentru polimerizări la temperaturi scăzute sisteme redox: persulfat-sulfit de Na, persulfat-tiosulfat de Na apă oxigenată-tris β-hidroxietil-amina.

Se folosesc regulatori de catenă de tipul dodecilmercaptan și esteri ai acidului tiodiglicolic (0,05—2 %).

Pentru a crește activitatea inițiatorilor se pot folosi 0,1-20 ppm din săruri ale metalelor grele ca Fe, Cu, Cr, Co, Ag.

Ca monomeri se folosesc în special aceia care permit obținerea unor copolimeri cu temperatura minimă de formare a peliculei (MFT) cît mai scăzută și anume acrilații de metil etil, butil, și 2-etilhexil, metacrilați de metil și butil, stirenul, eterii vinilici.

În amestecul de comonomeri se introduc, de obicei, mici cantități de acid acrilic, vinilsulfonic sau acrilamida care îmbunătățesc pe de o parte aderența peliculelor pe suport, cum și stabilitatea emulsiilor.

După terminarea polimerizării, grupele carboxilice libere sînt neutralizate cu alcalii (mai ales amoniac) la un pH de 8—9 ceea ce conduce la o tixotropizare puternică a emulsiei. De asemenea, se pot folosi și mici adaosuri de hidrocarburi alifatice sau aromate.

Realizarea unor emulsii acrilice care să dea pelicule satisfăcătoare depinde de mulți factori printre care o corectă emulsionare a monomerilor,

Scanned with OKEN Scanner

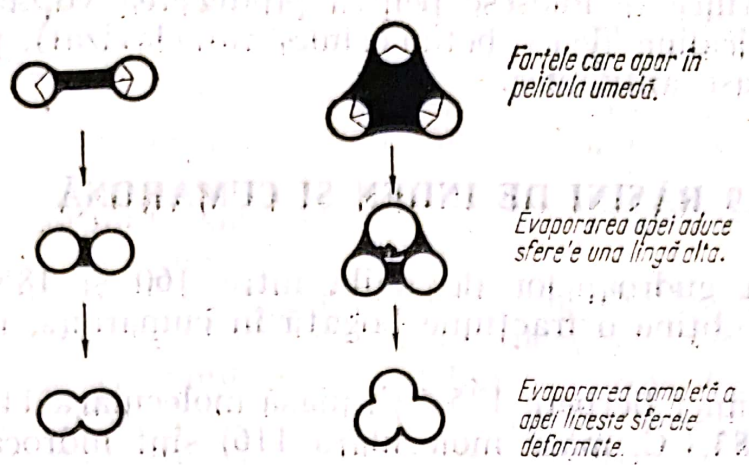


Fig. 10.10. Formarea peliculelor prin coalescență.

o judicioasă alegere a amextecului de monomeri pentru a se obține o peliculă de bună calitate.

Formarea peliculei prin coalescență necesită particule cu o capacitate bună de deformare, care să permită legarea lor permanentă după dispariția apei din peliculă (fig. 10.10). Un conținut ridicat de metacrilat de metil ridică prea mult temperatura minimă de formare a peliculei și crește și duritatea, deci scade compresibilitatea sferelor de polimer emulsie.

Emulsiile prezintă marele avantaj față de rășinile solide că la aceeași viscozitate permit încorporarea unei cantități cel puțin duble de polimer cu o viscozitate mai ridicată (fig. 10.11).

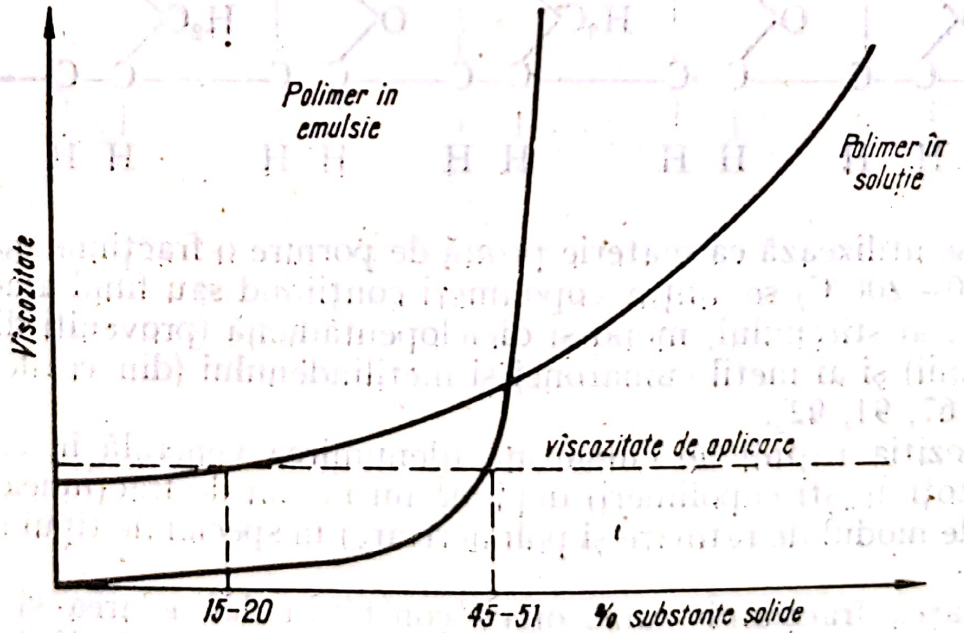


Fig. 10.11. Comportarea aceluiași polimer obținut în emulsie și în soluție din punctul de vedere al viscozității și conținutului în substanțe solide.

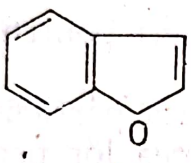
Scanned with OKEN Scanner

Emulsiile acrilice se folosesc pentru producerea vopselelor pentru suporturi foarte alcaline (de ex. beton celular autoclavizat), pentru lemn — la exterior, mase antifonice.

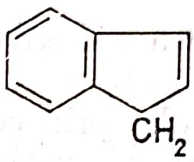
10.9 RĂȘINI DE INDEN ȘI CUMARONĂ

La distilarea gudroanelor de huilă între 160 și 185°C eventual pînă la 200°C se obține o fracțiune bogată în cumaronă, metil, etilcumaronă și inden.

Cumarona (punct fierbere 175,5°C, masă moleculară 118) și indenul (punct fierbere 183,1°C, masă moleculară 116) sînt hidrocarburi avînd structură vinilică.

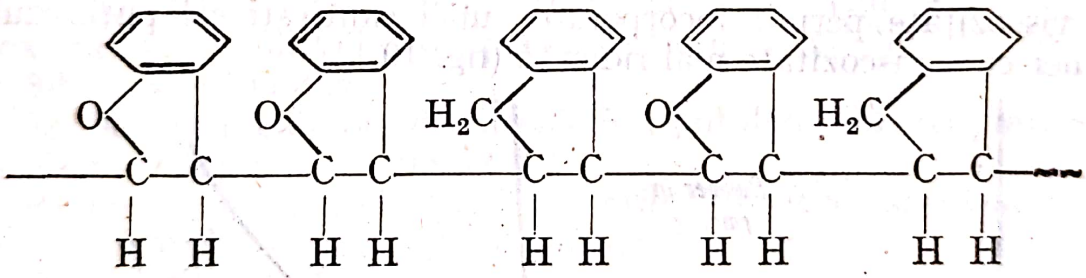


Cumaronă



Inden

În timpul extracției din această fracțiune a cumaronei și indenului acestea se și copolimerizează dînd în principal un copolimer al acestor două hidrocarburi avînd structura aproximativă:



Cînd se utilizează ca materie primă de pornire o fracțiune mai largă (de ex: 160—200°C) se obțin copolimeri conținînd sau fiind amestecați cu polimeri ai stirenului, mono și diciclopentadienă (proveniți din fruntea fracțiunii) și ai metil cumaronei și metilindenului (din cozile fracțiunii). [63, 67, 91, 92].

Compoziția rășinii de cumaronă (denumirea generală în care sînt introduși toți acești copolimeri) depinde nu numai de fracțiunea de origine ci și de modul de rafinare și polimerizare) în special de tipul de catalizator).

Rafinarea fracțiunii cumaronice constă în defenolarea și separarea bazelor organice conținute prin spălare cu soluție 10 % NaOH apoi cu H_2SO_4 diluat.

Scanned with OKEN Scanner

Polimerizarea are loc sub acțiunea luminii și căldurii. Catalizatorul cel mai utilizat este acidul sulfuric. Se mai citează fluoruri de bor, cloruri metalice, argilă activată. Polimerizarea este extremă. Răcirea la 20—35°C prin cataliză cu acid sulfuric conduce la rășini deschise la culoare.

Rășinile obținute sînt lichide, foarte viscoase sau solide rășinoase cu temperaturi de înmuiere de la 26,7°C la 150°C.

Rășinile de cumaronă pot fi folosite în combinație cu uleiuri vegetale (mai ales ulei de tung), cu cauciuc clorurat, eteri celulozici, polistiren, clorură de polivinil, rășini alchidice, rășini fenoliformaldehidice.

Rășinile de cumaronă pot fi hidrogenate sau prin tratare cu sulf parțial dehidrogenate pentru îmbunătățirea rezistenței lor la oxidare [91].

Scanned with OKEN Scanner

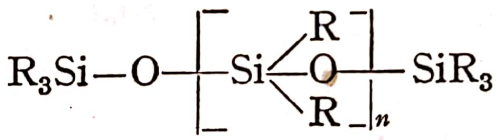
11

RĂȘINI SILICONICE

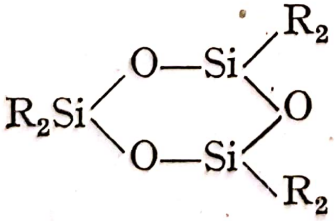
Siliconii sînt constituți din atomi de siliciu legat în lanțul principal de un atom de oxigen, restul de valențe fiind grupe alchil sau aril. Ei corespund formulei:

$$R_nSiO_{\frac{4-n}{2}} \text{ în care } n = 1 \ldots 3$$

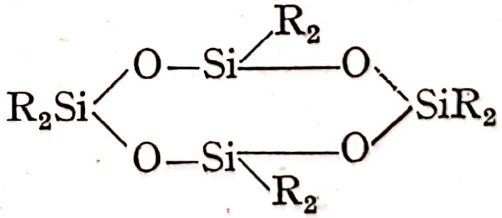
La n = 3 se obțin prin polimerizare polimeri liniari cu structura:



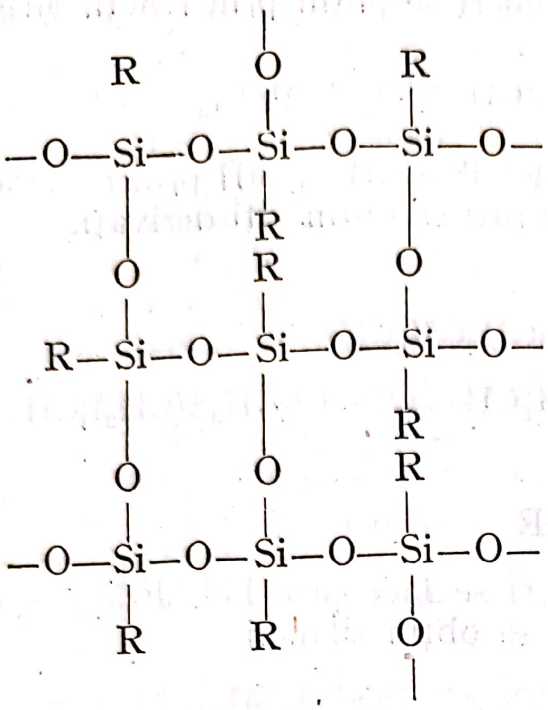
La $n = 2$ se obțin formații ciclice ca de exemplu:



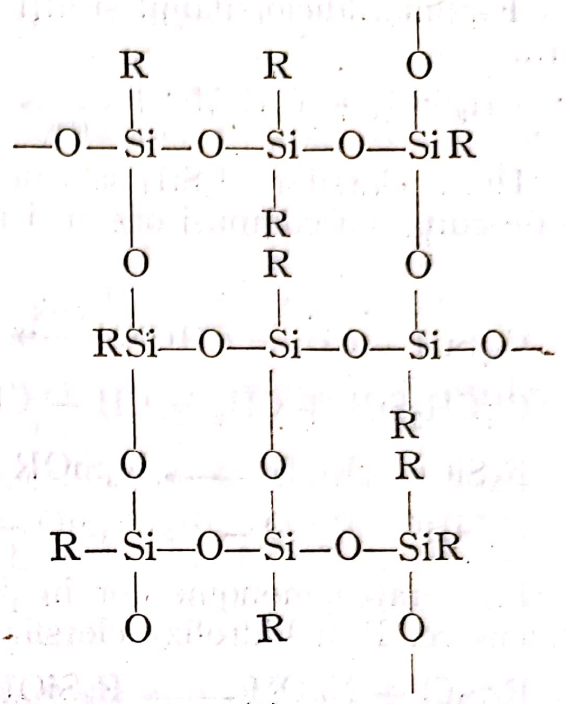
sau



La $n = 1$ se obțin structuri reticulate de tipul (1) iar combinații ale structurilor mono și bifuncționale dau tot structuri reticulate asemănătoare (2).



(1)



(2)

Denumirile radicalilor organo-silicici sînt:

H_3Si — silil

H_3SiO — siloxi

$H_2Si<$ sililen

$HSi\equiv$ sililin

Există și compuși organosilicici fără oxigen în lanț astfel:

H_3SiS — siltio

$H_3SiN<$ sililamine

Denumirile polimerilor sînt:

$>Si-Si<$ polisilan

$>Si-O-Si<$ polisiloxan

$>Si-N-Si<$ polisilozan

$>Si-S-Si<$ polisiltian

$>Si-(CH_2)_4-Si<$ polisilalchilen

$>Si-C_6H_4-Si<$ polisilarilen

Radicalii organici sînt, de obicei, metil și fenil dar și alții (etil, carboxi, vinil, alcoxi etc).

Siliconii se fabrică pornind de la Si obținut prin reducerea la 1 420°C a nisipului. Din Si și alchil sau acrilhalide la peste 300°C în prezența unor catalizatori de Cu sau Ag se obțin clorsilani $Si + CH_3Cl \rightarrow CH_3SiCl +$ $+ (CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_3SiCl$.

Scanned with OKEN Scanner

Fenilmetildiclorsilanul și alți monomeri se obțin prin reacții Grignard.

$$CH_3SiCl_3 + C_6H_5MgCl \xrightarrow[\text{eter}]{} C_6H_5(CH_3)SiO_2 + MgCl_2$$

Din triclorsilan Cl_3SiH sau metildiclorsilan CH_3Cl_2SiH printr-o reacție de adiție cu compuși organici nesaturați se obțin alți derivați.

$$Cl_3SiH + CH_2 = CHCN \xrightarrow{R_3N} Cl_3SiCH_2CH_2CN$$

$$Cl_2CH_3SiH + CH_2 = CH - CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow Cl_2CH_3S(CH_2)_4CH_3$$

$$R_3SiCl + ROH \longrightarrow R_3SiOR$$

$$R_3SiH + R_2CO \longrightarrow R_3SiO - CHR$$

Prelucrarea monomerilor în polimeri se face prin hidroliză și apoi condensare. Prin hidroliza clorsilanilor se obțin silanoli

$$R_3SiCl + NaOH \longrightarrow R_3SiOH$$

iar prin policondensare (cataliză bazică sau acidă) se obțin polimerii:

$$R_3SiOH + HOSiR_3 \longrightarrow R_3Si - O - SiR_3$$

Există posibilitatea realizării și reacțiilor de polimerizare și copolimerizare în cazul în care monomerii nu conțin grupe silanol (de exemplu siloxani ciclici):

$$x[R_2SiO]_n \longrightarrow [R_2SiO]_{nx} \quad \text{sau}$$

$$x[R_2SiO]_n + x[R'_2SiO]_n \longrightarrow \left[\begin{array}{cccc} R & & R' & \\ | & & | & \\ -Si-O- & & -Si-O- & \\ | & & | & \\ R & & R' & \end{array}\right]_{nx}$$

Tipurile de polimeri siliconici uzuali sînt: uleiurile siliconice, cauciucurile siliconice și rășinile siliconice propriu-zise.

Uleiurile siliconice sînt metil sau fenilmetilpolisiloxani liniari. Masa lor moleculară condiționează viscozitatea și aspectul lor. Viscozitatea lor la 20°C variază între 0,65 cSt (hexametildisiloxan — masă moleculară 162) și 300 000 cSt. Ele sînt folosite ca uleiuri rezistente la temperaturi ridicate ca hidrofobizanți, ca adjuvanți, agenți tensioactivi, agenți de demulare, fluid purtător de căldură.

Și la fabricarea lacurilor și vopselelor uleiurile siliconice se folosesc ca adjuvanți în vederea îmbunătățirii etalării peliculelor, deci pentru obținerea unei netezimi și luciu ridicat al lor, ca agent de îmbunătățire

Scanned with OKEN Scanner

a dispersării pigmenților și menținerea lor în suspensie (în special pentru evitarea separării verticale sau orizontale a pigmenților), ca agenți de obținere a efectului lovituri de ciocan, ca agent de hidrofobizare, ca agent de spargerea spumei în vopselele solubile în apă, ca emulsie în lichidele de spălare și curățire a peliculelor.

Cauciucurile siliconice sînt polimeri lichizi cu viscozitate ridicată care se transformă în elastomeri prin vulcanizarea la cald cu peroxizi sau radiații sau la rece în prezența unor catalizatori (de exemplu amestec de tributillaurat de Sn cu silicați organici).

Rășinile siliconice sînt metil sau metilfenilpolisiloxani. Contribuția grupelor metil și fenil poate fi caracterizată astfel:

— conținutul ridicat în grupe metil conferă peliculelor flexibilitate (chiar și la temperaturi scăzute), rezistență la produse chimice, viteza rapidă de uscare, menținerea luciului în timp, capacitatea de respingere a apei, rezistența la șocuri la căldură la raze ultraviolete și infraroșii;

— conținutul ridicat în grupe fenil conferă peliculelor stabilitate la căldură, rezistență la oxidare, uscare chiar la aer pentru manipulare, solubilitate mărită, elasticitate, rezistență la depozitare.

Gradul de substituție este definit ca numărul mediu de grupe de substituenți un atom de siliciu.

$$g \cdot s \cdot = \sum \left(\frac{\text{mol\% RnSiCl}(4-n)}{100} \right) n$$

unde n=numărul de substituenți iar % SiO_x se referă la părțile din rășină siliconică din care s-a scăzut greutatea substituenților.

O rășină siliconică este bine definită prin gradul de substituție, % SiO_x, % aril, % alchil ca în tabelul 11.1 [65].

Tabelul 11.1. **Compoziția unor rășini siliconice** [65]

Rășină pentru:	d.s. mediu	% SiO_x	% fenil	% alchil
Lacuri rezistente la temperatură	1,5	38	53	9
Lacuri pentru scopuri generale	1,4	42	48	10
Vopsele pentru tablă subțire (coil-coating)	1,6	35	56	9
Lacuri electroizolante de impregnare	1,6	37	51	12

Schematic caracteristicile principale ale acestor rășini pot fi fixate astfel în funcție de % SiO_x și de masa moleculară a rășinii propriu-zise, respectiv cantitatea de rășină pentru fiecare atom de siliciu (fig. 11.1).

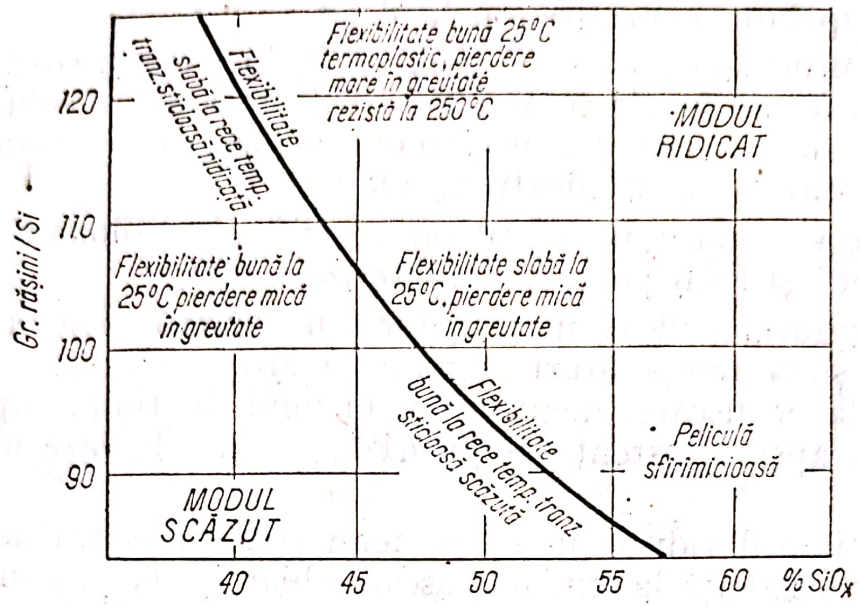


Fig. 11.1. Proprietățile rășinilor siliconice în funcție de structura lor

Siliconii au o tendință ridicată de a forma configurații ciclice, chiar uleiurile siliconice au pînă la 5 % cicluri cu mai puțin de 7 membri. Ei mai prezintă și legături slabe intermoleculare ceea ce le conferă tensiune superficială scăzută și rezistență electrică ridicată.

Cele mai multe rășini siliconice pentru lacuri se livrează în soluții de 50—75 % în solvenți aromatici. Ele pot avea conținut mai ridicat în silanoli (2—4 %) și viscozitate scăzută (20—60 cP la 25°C) și atunci sînt folosiți ca agenți de modificare ai altor rășini sintetice, sau conținut mai scăzut în silanoli (0,3—1,5 %) și viscozitate mai ridicată (100—300cP) și se folosesc ca atare.

Principalele proprietăți specifice ale rășinilor siliconice sînt rezistența la temperatură, hidrofobia și rezistența la intemperii a peliculelor. Peliculele lor sînt dure, elastice, rezistente la o serie de produse chimice și cu foarte bune proprietăți electroizolante așa cum rezultă din fig. 11.2, *a*, *b* și *c*.

Lacurile siliconice electroizolante sînt de clasa H (temperatură de exploatare de peste 200°C). Din graficul alăturat rezultă durata mult mai ridicată de exploatare a acestor lacuri în condiții de lucru mult mai grele (fig. 11.3).

După proprietățile dorite se folosesc rășini siliconice metil sau metilfenilsiloxanice sau combinate, diferiți pigmenți. Astfel pentru vopsele

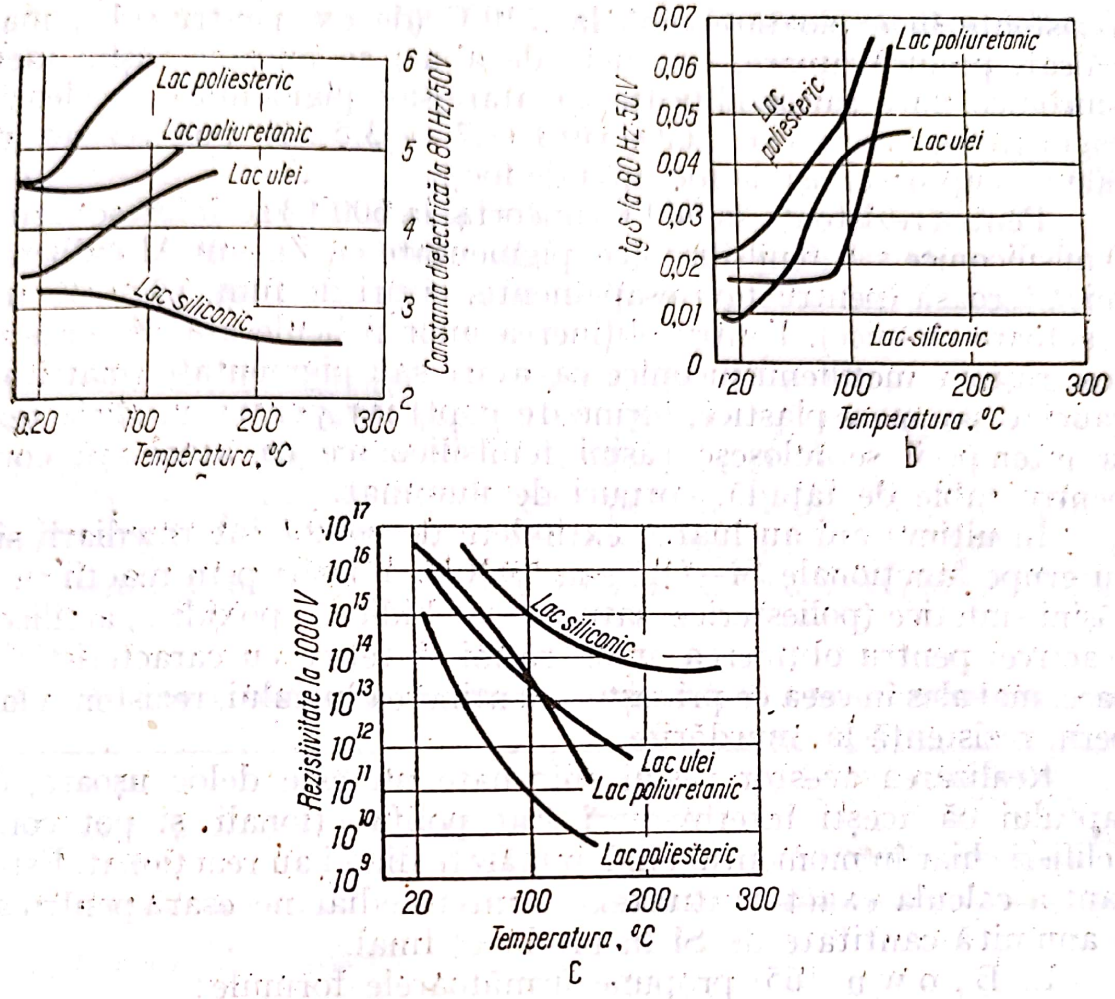


Fig. 11.2. Variația proprietăților electrice la lacurile siliconice (rășină fenilmetil siliconică) în comparație cu lacuri din rășini sintetice organice.

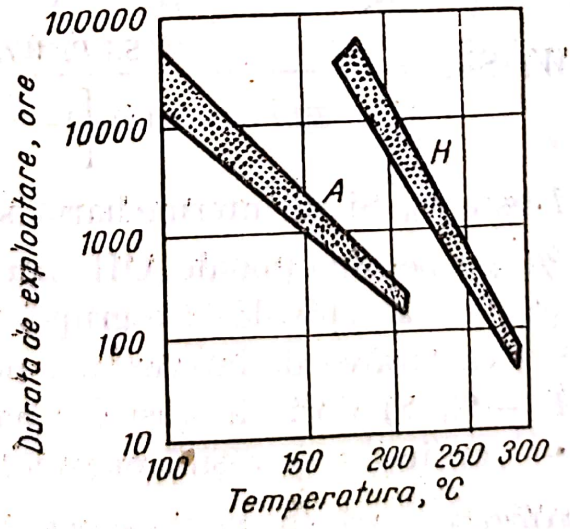


Fig. 11.3. Durata de exploatare a izolațiilor de clasa A și H la diferite temperaturi.

rezistente în exploatare pînă la 230°C (de ex. pentru sobe, mașini de călcat, preîncălzitoare, conducte de abur) se folosesc rășini metilfenil-siliconice pure sau modificate ca atare sau pigmentate. Aceleași rășini-pigmentate puternic cu TiO_2 rutil (2,7 — 3,5 : 1) pot rezista pînă la 400°C (cuptoare, uși de foc, tăvi de foc).

Pentru rezistențe la 500°C (uneori și la 600°C) se folosesc rășini metil-fenilsiliconice sau fenilsiliconice pigmentate cu Zn sau Al pulbere sau cu mică feroasă (pentru țevi eșapamente, cișuri de fum, părți de motoare, reactoare chimice). Pentru obținerea unor pelicule antiaderente se folosesc rășinile metilfenilsiliconice ca atare sau pigmentate (matrițe pentru cauciuc sau mase plastice, forme de copt) iar pentru produse rezistente la intemperii se folosesc rășini fenilsiliconice ca atare sau combinate pentru table de fațadă, corpuri de iluminat.

În ultimii ani au luat o extindere deosebită intermediarii siliconici cu grupe funcționale Si—OH sau $SiOCH_3$ folosiți prin reacții cu diferite rășini sintetice (poliesterice saturate, alchidice, epoxidice, acrilice termoreactive) pentru obținerea unor rășini sintetice cu caracteristici superioare, mai ales în ceea ce privește menținerea luciului, rezistența la intemperii, rezistență la murdărire.

Realizarea acestor rășini siliconate nu este deloc ușoară, datorită faptului că acești intermediari sînt polifuncționali și pot conduce la gelifieri chiar în momentul cînd jumătate din ei au reacționat. Este important a calcula exact cantitatea de intermediar necesară pentru a obține o anumită cantitate de Si în produsul final.

L. Brown [65] propune următoarele formule:

$$(1)\quad \%\ \text{Sil.}\ I = 100 - (\%)F\left(1 - \frac{8}{EWF}\right)$$

$$(2)\quad Wt\cdot\text{Sil.} = \frac{(\%\text{Sil.}P)\,(Wt.\ \text{resin})}{\%\ \text{Sil.}I - (\%\ \text{Sil.}P)\left[1 - \dfrac{(\%F)\ (EWF+1)}{100\ EWF}\right]}$$

în care: % Sil. I este % Si în intermediarul siliconic;

% F — % grupe funcționale OH sau OCH_3 în intermediar;

EWF — greutatea echivalentă a grupei funcționale (17 sau 31);

$Wt\cdot$ Sil $\cdot$ — cantitatea de intermediar necesară;

% Sil. P — % Si dorit în rășina finală;

Wt resin — cantitatea de rășină organică.

Principala utilizare a acestor produse este la producerea vopselelor pentru vopsirea tablei subțiri în benzi (coilcoating) deoarece crește rezistența la intemperii a produselor respective pînă la 10 ani, fără a

Scanned with OKEN Scanner

apărea schimbări vizibile (important pentru plecarea fațadelor clădirilor industriale).

La producerea acestor poliesteri siliconici important este amestecul de solvenți folosiți. Alcoolii, glicolii, eterii glicolici, acetații eterilor glicolici scad viscozitatea produsului și cresc stabilitatea produsului. Un mic adaos de rășină melamino-formaldehidică reduce timpul de uscare și îmbunătățește unele caracteristici ale peliculelor (tabelul 11.2).

Una din cele mai eficiente rășini melaminice este hexametoximetilmelamina.

Principalele rășini siliconice cunoscute sînt Siliconharz P 850 (pentru lacuri cu rezistență la 500—600°C), M 120 (cu uscare superficială la aer și rezistență la 300—400°C), UD 125 și UD 150 (rășină alchido-siliconică), MS 801, 804 și 805 (rășini pentru lacuri cu rezistențe la 500—600°), MS 2 701 și 2703 (pentru copolimerizare), MS 840 și 2621 (electroizolante) și MS 2756 (pentru hidrofobizarea betonului). R 207,

Tabelul 11.2. **Influența adaosurilor de rășină melaminică în rășinile poliester-siliconice**

Rășină melaminică	Uscare s/°C	% luciu 60°C	Rezistența la solvenți ore	Îmbătrînire weather-oneter	
				luciu 60°C	Rezistență crăpare
1) *Rășină cu 50% siliconi*					
0	90/300	90	100	64,1	bună
5	45/300	96	130	55,7	medie
5	60/300	96	> 200	57,3	bună
10	45/300	94	> 200	49,0	excelent
2) *Rășină cu 30% siliconi*					
0	75/250	97	< 84	41,4	bun
5	75/250	96	>200	34,0	excelent

280, 281, 282 pentru lacuri rezistente la temperatură, R 230, 253, 240 pentru lacuri electroizolante, R 221 pentru hidrofobizare.

Rășinile siliconice se folosesc în principal pentru producerea lacurilor rezistente la temperatură și a lacurilor electroizolante. De asemenea și pentru produse de presare laminate combinate rășină-fibre de sticlă sau fibre de azbest. În comparație cu laminatele obișnuite (fenolice, poliesterice nesaturate, epoxi, poliesteri-trialilcianurat) dau o serie de proprietăți favorabile astfel: Temperatura de exploatare maximă este mai ridicată conform tabelului 11.3.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11.3. **Temperatura maximă de exploatare a diferitelor tipuri de mase de presare laminate**

Laminat	% rășină	Temperatura maximă de exploatare °C
Fenolic/hîrtie	50	160
Fenolic/bumbac	50	145
Melamină/fibre sticlă	40	240
Fenolic/fibre sticlă	28	210
Silicon/fibre sticlă	52	350
Silicon/fibre sticlă	40	355

La mase de presare aceste temperaturi sînt: poliesterice pînă la 95°C, epoxidice pînă la 120°C, poliesteri — dialilftalat sau trialilcianurat pînă la 200°C, melaminice 200°C, fenolice 230°C și siliconice 260°C. Scăderea unor caracteristici după o exploatare de 3 ani este dată în tabelul 11.4.

Tabelul 11.4. **Scăderea unor caracterizări ale unor laminate după 3 ani de exploatare**

Caracteristici	% de scădere la				
	Poliester/ stiren	Poliester/ TAC	Epoxi	Fenolic	Siliconic
Rezistența la întindere	20,5	39,5	20,2	198	19,1
Rezistența la apăsare	20,0	41,7	19,6	19,8	22,7
Rezistența la încovoiere	20,2	39,8	20,5	22,1	19,5

Rășinile siliconice se mai folosesc ca agent de demulare (pentru mase plastice, articole alimentare) pentru înnobilarea hîrtiei (pentru protejarea etichetelor, benzilor adezive cu adeziv permanent), impregnarea hidrofobă a zidăriei. În acest scop, se folosesc siliconații alcalini ca: $CH_3—Si(OH)(OH)ONa$ care în prezența CO_2 și umidității din aer formează produse de policondensare:

$$2CH_3 - Si(OH)_2ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2CH_3 - Si(OH)_3 + Na_2CO_3$$

$$nCH_3Si(OH)_3 \longrightarrow (CH_3SIO_{3/2})_n + 3/2H_2O$$

După terminarea acestei reacții zidăria este perfect hidrofobizată (fig. 11.4).

Scanned with OKEN Scanner

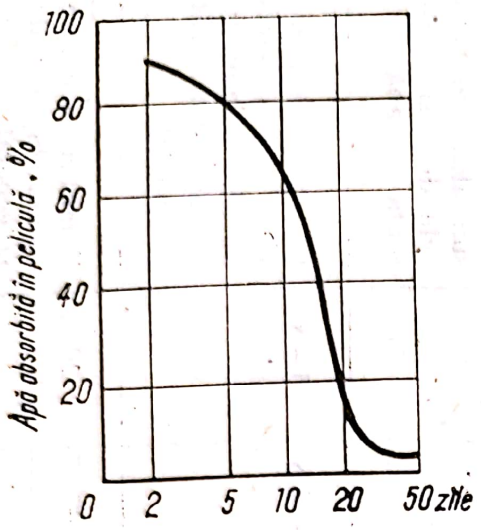
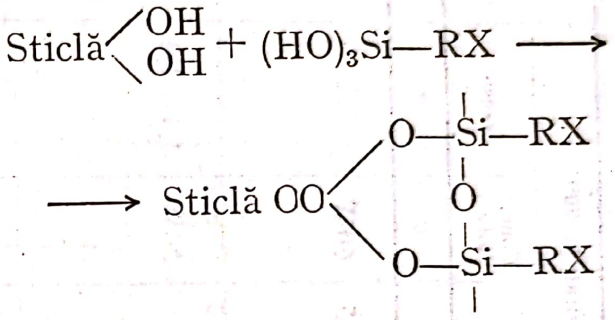


Fig. 11.4. Influența metilsiliconatului de sodiu asupra betonului în funcție de gradul său de îmbătrînire.

O utilizare importantă este aceea ca strat de aderență aplicat de fibrele de sticlă care urmează a fi impregnate cu rășini sintetice (în special poliesterice nesaturate). În acest scop se folosesc mai ales vinilsilani în soluție apoasă. Silanolul rezultat prin hidroliză reacționează imediat cu grupele hidroxilice existente la suprafața sticlei, cealaltă extremitate a derivatului siliconic asigurînd legătura cu rășina sintetică.



În acest scop se folosesc substanțe ca viniltriclorșilan, divinilclorsilan. Pentru produsele care vor conține rășini poliesterice nesaturate se folosesc β-cloralilvinil diclorsilan iar pentru rășini epoxidice, fenolice și melaminice se folosesc aminoalchilalcosilan (de exemplu γ-aminopropiltrietoxisilan).

ANEXA 1. RĂȘINI ALCHIDICE ROMÂNEȘTI

Denumirea	% anhidridă ftalică %	% ulei	Forme de livrare	Viscozitate la 20°C: S.			Indice de aciditate mg KOH/g	Domenii de utilizare
		tip ulei		Ø 4	Conc./ solv.	poise		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Romalchid I 78	14	78/in	100%,60 W	50—80 Ø5	60W	—	18	Email cu uscare la aer lucios, întindere bună cu pensula
2. Romalchid S 75z	20/ izoft.	75/soia	100%,75 W	—	50W	1,1—1,3	10	Email cu uscare la aer fără tendință de îngălbenire. Cerneluri poligrafice
3. Romalchid A 70 F	18	50/in, tung ș.a.	100%,50 W	250—350	50W	10,0—14,0	10—15	Grunduri anticorozive, îmbunătățește uscarea altor rășini alchidice pelicule dure și rezistența la apă
4. Romalchid IT 70	19	70/in, tung	100%,50 W	50—70	50W	2,0—2,8	5—8	Grunduri anticorozive cu pigmenți bazici. Combinații cu cauciuc clorurat și ciclizat
5. Romalchid IP 70	19	70/in	100%	25—35 05	50T	—	20	Emailuri cu uscare rapidă la aer de uz general

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5. Romalchid T1 70	17	67/semisicat. colofoniu	100%, 60 W	50—80	50W	1,9—3,2	6—10	Vopsele de interior pentru aparate electrocasnice. Grunduri.
7. Romalchid I 68	21	68/in	75 W	35—50	50W	1,3—2	10—15	Emailuri cu uscare la aer lucioase
8. Romalchid RD 68	21	68/ricin deshidratat	100%, 50 W	120—150	50W	4,5—6,0	6—10	Emailuri cu uscare la aer rezistente la apă
9. Romalchid S 68	21	68/soia	75 W	35—50	50W	1,3—2	10—15	Emailuri cu uscare la aer cu întindere bună cu pensula și rezistență bună la intemperii
10. Romalchid S 66	21	64/soia	100%, 60 W	40—65	50W	1,5—2,6	7—12	Vopsele pentru suporturi ferose pentru exterior
11. Romalchid IT 166	20	60/in, tall	100%, 75 W	—	50W	0,3—0,5	12	Grunduri și emailuri cu uscare la aer pentru lemn și metal, rezistență la îngălbenire, cerneluri
12. Romalchid A 66	22	66/ricin deshidratat ș.a.	100%, 75 W	—	50W	2,0—3,0	14	Cerneluri offset pentru tablă

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
13. Romalchid I 65	21	65/in	60 W, 65 W	50—70	50W	2—3	10	Emailuri cu uscare la aer caracterizate prin luciu excelent și rezistență la lumină
14. Romalchid RD 65	22	63/ricin deshidratat	100%	25—35 ø5	50W	—	20	Emailuri alchidice cu uscare la aer pentru acoperirea caloriferelor și emailuri de ștanțat
15. Romalchid S 259	22	65/soia	55 W	65—85	55W	8—15	10	Emailuri cu uscare la aer cu foarte bună rezistență la intemperii și stabilitate a culorii
16. Romalchid S 63	22	63/soia	65 W	50—80	50W	2—3,3	15	Emailuri cu uscare la aer cu proprietăți mecanice superioare, rezist. la intemperii și îngălbenire
17. Romalchid I 60	22	60/in	100%	60—90	50W	2,0—3,5	8—12	Emailuri cu uscare la aer, de uz general
18. Romalchid R 60	26	60/ricin	100%, 50 T	10—15 ø5	50T	—	20	Rășină plastifiantă pentru nitrolacuri nitroemailruri

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
19. Romalchid R 58	28	58/ricin	100% τ	70—100	50T	3,0—4 3	15—20	Rășină plastifiantă pentru nitrolacuri și nitroemailuri.
20. Romalchid I 56	28	55/in	100%, 50 W	220—330	50W	8,5—13,5	7—15	Emailuri cu uscare la aer. Peste mono pigment
21. Romalchid IT 53	30	53/in, tung	100%, 75 T	15—25	50T	0,6—0,1	20	Emailuri cu uscare la aer rezistente în mediu umed, luciu ridicat, duritate mare
22. Romalchid I 50	30	48/in	100%	18—25 ø8	50W	—	25	Emailuri cu uscare la aer aplicabile prin stropire
23. Romalchid A 49	27	40/ricin deshidratat	60 XSN	90—130	50 × SN	—	16—19	Emailuri cu uscare la cuptor care nu încrețesc
24. Romalchid R 45	35	45/ricin	100%, 75,X 60 X, 60 T	120—170	50 T	5,2—7,5	20—30	Rășină plastifiantă pt. nitrolacuri
25. Romalchid A 43	33	43/ricin deshidratat ș.a.	80 X	120—200	50X	5,0—8,8	17—20	Email cu uscare la cuptor alchido-aminice uz general

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
26. Romalchid K 32	48	32/cocos	100% 50 X	300—400	50X	13,2—17,5	5—10	Emailuri alchido-aminice cu uscare la cuptor și rezistență mare la intemperii
27. Romalchid RDC 42	32	36/ricin deshidratat	50 X SNB	140—200	45XS XB	6,0—8,6	25—35	Lacuri cu uscare la cuptor alchido-fenolice sau alchidice pt. ambalaje metalice
28. Romalchid RD 41	31	41/ricin deshidratat	60 X, 60SN	100—106	50X	4,4—7,0	8—12	Emailuri uscare cuptor mai elastice ca RD 40 și RD 37
29. Romalchid RD 40	34	43/ricin deshidratat	100% 50 T	25—35 ø5	50T	—	30	Emailuri uscare cuptor alchido-aminice
30. Romalchid A 40	34	39/ricin și in	60 X	120—180	50X	5,2—8	27—33	Emailuri cu uscare la aer și 80°C
31. Romalchid R 40	34	40/ricin	100%, 50 T	25—45	50T	—	25	Rășină plastifiată pentru lacuri cu întărire acidă pentru mobilă
32. Romalchid RD 39	42	39/ricin deshidratat	100% 55% XB	130— 170 90—125	50 X 55 XB	—	8—33	Emailuri cu uscare la aer și 80°C

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
33. Romalchid RD 37	42	40/ricin deshidratat	60 X	120—180	50 X	5,0—8 0	15—20	Emailuri cu uscare la cuptor alchidoaminice cu duritate ridicată
34. Romalchid K 37	45	37/cocos	100%, 60 X	160—250	50 X	7—11	4—8	Emailuri alchidoaminice cu uscare la cuptor şi rezistenţe mari la intemperii
35. Romalchid K 33	40	33/cocos	100%, 50 T	250—350	50T	2,5—3,5	10	Emailuri cu uscare la cuptor, lucioase dure, flexibile
36. Romalchid K 32	48	32/cocos	100%, 50 X	300—400	50X	13,2 – 17,5	5—10	Emailuri alchidoaminice cu uscare la cuptor şi rezistenţă mare la intemperii
37. Romalchid RD 25z	37	25/ricin acid izoftalic deshidratat	60 XB	50—75	50XB	2,5—4,0	25	Emailuri alchidoaminice cu uscare la cuptor avînd duritate mare rezestentă la agenţi chimici şi stabilitate a culorii.
38. Romalchid P 24	37	24/ac. int.	70 X	30—40	50X	1,1—1,6	3—8	Emailuri cu uscare la cuptor cu elasticitate superioară

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 4. RĂȘINI AMINICE ROMÂNEȘTI

Denumire	Formă de livrare	Viscozitate	Indice de aciditate	Alte caracteristici	Domenii de utilizare
1	2	3	4	5	6
Urezit 1	50±2/nB	48–54 s/50nB = 2–3 P	2		Reactivitate mare. Email cu uscare la cuptor alchido-ureic
Urezit 51	60±1/nBX	180–250/60nBX = = 8–11 P	6	Plast. prezent	Reactivitate medie. Emailuri cu întărire acidă și uscare la cuptor
Urezit 52	55±2/nBX	80–110 s/55nBx = 3,5–5,0 P	2		Reactivitate medie. Emailuri cu uscase la cuptor și întărire acidă
Urezit 301	60±2/iB	150–200 s./6–9 P/60	2		Reactivitate medie. Lacuri cu întărire acidă
Melarom 1	51±2/nB	60–100 s. = 3,0–5,0 P/51 nB	1		Reactivitate medie, Emailuri cu uscare la cuptor
Melarom 2	65±2/nBX	200–300 s. = 9,0–14,0 P/65 nBx	2		Reactivitate mare. Emailuri cu uscare la cuptor
Melarom 3	71±1,5/nB	80–120 s. = 3,5–5,5 P/ /60 nB	1		Reactivitate medie. Emailuri cu uscare la cuptor
Melarom 4	51±2/nB	60–100s/3–5P/51 nB	1		Reactivitate mare. Emailuri cu uscare la cuptor

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 2. RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE PENTRU LACURI

Denumirea	% solide	Solvent	Viscozitate la 20°C	Indice aciditate	Culoare mg.	Tipul de rășină	Domenii de utilizare
Polestral 120	70±1	Stiren	150–170 s = = 8–9 P	<25	<2	inhibată de aer	Reactivitate scăzută, adaos elastifiant
Polestral 445	66±1	Stiren	50–55 s = 1,5– – 2,5 P/50 St	<30	<1	Idem	Reactivitate mare, adaos pentru creștere viscozitate
Polestral 450	66±1	Stiren	220–260 = 10–12P	25–30	<1	Idem	Lacuri pentru mobilă
Polestral 450-fest	75±1	Ac.butil	60–90 s=2,4–4,2P	28–35	<2	Idem	Component galbenale lacurilor pentru mobilă
Polestral 460	66±1	Stiren	240–280 s = = 11–13 P	<34	<1	Idem	Reactivitate mare. Lacuri pentru mobilă
Polestral 475	66±1	Stiren	280–320 s = = 13,5–15,5 P	28–32	<2	Idem	Reactivitate foarte mare. Lacuri pentru mobilă

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 3. RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE TEHNICE

Denumirea	% solide	Solvent	*TS*, Ø4,20°C viscozitate 20°C	Indice de aciditate	Culoare iod	Rezistența la tracțiune dan/cm²	Rezistență la străpungere kV/cm	Domenii de utilizare
Nestrapol 120	70±1	Stiren	150–170 s = 8–9 P	<25	<2	80	253	Reactivitate scăzută. Plastifierea celorlalte rășini
Nestrapol 140	70±1	Stiren	90–110 s = 4,5–5,5 P	<25	<3	50	300	Reactivitate medie pt. chituri, piese înglobate adezivi
Nestrapol 140 B	70±1	Stiren	90–110 s = 4,5–5,5 P	<25	–	50	300	Idem 140 cu reticulare accelerată
Nestrapol 220	66±1	Stiren	220–260 s = 10–13 P	<30	<1	500	348	Reactivitate medie pentru laminate turnate
Nestrapol 220 B	66±1	Stiren	220–260 s = 10–13 P	<30		500	348	Idem 220 cu reticulare accelerată
Nestrapol 220 S	66±1	Stiren	220–260 s = 10–13 P	<30	<1	500	348	Idem 220 stabilă la lumină și raze ultraviolete
Nestrapol 450	66±1	Stiren	220–260 s = 10–13 P	<30	<1	550	396	Reactivitate mare pentru formarea sub vacuum
Nestrapol 471	67±1	Stiren	210–250 sec. = 9,5–12,5 P	<30	<1	–	–	Reactivitate mare. Pentru fabricarea nasturilor
Nestrapol 432	67±1	Stiren	200–240 sec. = 9,5–14,5 P	<30	<1	–	–	Pentru fabricarea nasturilor
Nestrapol 630	66±1	Stiren	185–225 sec. = 9–13 P	<31	<1	–	–	Pentru fabricarea nasturilor. Mai elastic decît 831/ și 432

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 5. RĂȘINI EPOXIDICE DE BAZĂ ROMÂNEȘTI

Denumirea	Viscozitate la 25°C	Punct de înmuiere	Culoare iod	Indice epoxi	Indice de esterificare	Cenușă % max.	Volatile % max.	Domenii de utilizare
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dinox 010 L	85—140 s	—	—	0,50—0,55	—	0,03	1,5	Lacuri fără solvenți
Dinox 040	1200—1600 P	—	<100	0,30—0,40			1	Adezivi
Dinox 110 L	140—180 s/400 BC	64—76	2—4	0,185—0,220	—	0,05	<1	Pentru lacuri întărire poliamine
Dinox 200	400—550 s/40BC	86—94	2—4	0,110—0,125	0,490—0,520	0,10	—	Pentru esterificare cu acizi grași
Dinox 010 S	90—125 P	—	<3,5 Gardner	0,51—0,55	—	0,05	1,5	Liant pentru țesături de fibră de sticlă și masă de turnare
Dinox 010 P	14—20 P	—	—	0,41—0,45	—	0,04	—	Pentru adezivi și mase de turnare

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 6. RĂȘINI EPOXIDICE ESTERIFICATE ROMÂNEȘTI

Denumirea	NV%	Acizi grași % tip	Culoare iod la sol. 50%	*TS*, Ø 4, 20°C Viscozitate 20°C	Indice de aciditate.	Domenii de utilizare
Romepox RD 4	60±1	42 ricin deshidratat	<15	180–250 s = 7,6–10,5 P/50 X	<5	Vopsele cu uscare la aer sau cuptor rezistente în climat tropical
Romepox A 4	55±1	40 ricin deshidratat s.a.	<15	55–80 s = 2,4–3,5 P/45 X	<5	Vopsele cu uscare la aer sau cuptor
Romepox A 9	60±1	60 sicativ	<20	95–150 s. = 3,5–6,0/50 W	<8	Vopsele cu uscare la aer și emailuri pentru ambalaje metalice

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 7. DERIVAȚI DE COLOFONIU ROMÂNEȘTI

Denumire	Viscozitate	Interval topire, °C	Indice de aciditate	Culoare	Rășină fenolică modificată	Domenii de utilizare
1	2	3	4	5	6	7
Romfen D 105	⌀ 4 90—150s./ 50W	100—110	max. 20	15—25/ 50W	Rezol bisfenolic	Lacuri și emailuri de ulei sau alchidice
Romfen F 110	—	min. 110	20	< 10 g 33/50 T	Rezol fenolic	Idem
Romfen D 125	0,8—1,1 P/50 T	117—127—125/135	15—20	< 10 g 30/50 T	Rezol bisfenolic	Lacuri pentru dușumele, cerneluri pentru tipo-offset
Romfen D 140	1,5—2,5 P/50 T	130/140—150	140<20	< 10 g 33/50 T	Rizol bisfenolic	Cerneluri tipo-offset
Romfen D 160 super	—	160/170—170—180	60 ± 10	< 18 g 33/50 Z	Rizol bisfenol + metale	Cerneluri helio pentru imprimarea revistelor ilustrate
Colofoniu esterificat	0,008—0,12 P/50T	> 75	< 20	< 10 g 33/50 T	—	Lacuri nitrocelulozice
Aducol P 115	0,35—0,50 P/50T	1808/118—112/122	< 20	< 9 g 33/50 T	Aduct maleic esterificat	Lacuri și emailuri pe bază de ulei și rășini alchidice

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 7 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7
Aducol 120	7—13 s. ø 4/50 T	≥ 120 pct. picurare	160—180	< 10 g 33/50 T	Aduct maleic parțial esterificat	Lacuri cu alcool, cerneluri flexografice
Aducol 110	110—160 s. ø 4/50 W	105—115°C	10—20	10—20/ 50 W	Aduct maleic	Cerneluri helio Lacuri și emailuri de ulei și alchidice
Rezinat de calciu-zinc RZ 33	0,3—0,7 P/50 T	125—135	40	< 10 g 33/50 T	Rezinat metal.	Cerneluri cu luciu
Romstiral C 1	20 ± 5 ø 4/50 Ac. butil	—	100 ± 10	—	Derivat colofoniu parțial esterificat	Lacuri nitrocelulozice
Policol B	—	min. 90—105 max. 115—125	360	13 g 33/50 acetonă	—	Înlocuitor de colofoniu pentru încheierea în masă a hîrtiei

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 8. RĂȘINI FENOLICE ROMÂNEȘTI

Denumire	Formă de livrare	Viscozitate	Interval de topire °C	Culoare mg iod	Alte caracteristice	Domenii de utilizare
1	2	3	4	5	6	7
Novolac tip I	solid, translucid, gălbui brun	> 1P/50 Et	pct. pic 105 115	—	Fenol liber % 4—7, Apă % max. 0,5	Lacuri cu alcool pentru uz casnic
Novolac tip II	lichid gălbui	< 1,2 P/50 Et	pct. pic. 95—105	—	Fenol liber % < 9 apă, % max. 0,8	Liant pentru miezuri turnătorie
Romfen B 1	solid, transparent, gălbui	—	55—70	< 10/50 W	—	Fenolică solubilă în uleiuri vegetale la cald
Romfen B 2	idem	—	60—65	—	—	Rășină fenolică solubilă în ulei
Rezol RSA	lichid vîscos cmogen 85% apă	5—20P/85A	—	—	Fenol liber % < 19 Formaldh, % < 1 pH 6—7	Pentru adezivi impregnare placaje
Rezol RFM	85% în apă	—	—	—	Fenol liber % < 25 Formaldh., % < 2	Semifabricat pentru colofoniu modificat cu rășini fenolice
Plastifen 881	60% în butanol	80—120 s ø 4 = 3,5—5,0 P/60 B	—	150/60B	—	Fenolică eterificată pentru lacuri electroizolante

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 9. **RĂȘINI POLIAMIDICE ROMÂNEȘTI DIN ACIZI DIMERI**

Denumirea	Formă de livrare	Vîscozitate P	Punct înmuiere, °C, inel și bilă	Indice de aciditate	Indice amină	Domenii de utilizare
1	2	3	4	5	6	7
Romamid SC 100	100%	—	105—110	max. 7	max. 7	Cerneluri flexografice Adezivi de topire
Romamid 160	100%	—	160—170	max. 7	max. 7	Adezivi de topire
Romamid 90	100%	circa 1000 la 75°C	—	max. 5	85—95	Coreactanți pentru epoxizi În produse peliculogene și acoperiri anticorozive.
Romamid 200	100%	500—600 la 40°C	—	max. 3	220—260	
Romamid 300	100%	80—120 la 40°C	—	max. 3	320—360	
Romamid 400	100%	35—55 la 40°C	—	max. 3	350—400	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 10. RĂȘINI ROMÂNEȘTI SOLUBILE ÎN APĂ

Denumire	Formă de livrare, %	Viscozitate	*p*H	Uscare	Domenii de utilizare
1	2	3	4	5	6
Romhidrol F 410	66 ± 1	130 – 190 sec. = ø 4,20°C, 50% în A 5,6 – 8,4 P/50 A	7,5 – 8,5	10 – 30 min. la 190 – 170°C	Grunduri solubile în apă pentru stropire, imersie și împroșcare
Romhidrol F 411	66 ± 1	180 – 230 sec./ ø 4, 20°C/50 - A	7,5 – 8,5	Idem	Idem F 410, mai elastic
Romhidrol P 36c	83 ± 1	35 – 42 sec/40 EG ø 4, 20°C 75 – 115 B/50 BG	–	Idem	Grunduri aplicabile prin electrodepunere la 120 – 300 V, 2 – 5 mA/cm²
Romhidrol M 490	60%	150 – 200 sec. ø 4 20°C 6,6 – 8,8 P/40 A	7,5 – 8,0	15 – 20 min. la 170 – 140°C	Grunduri solubile în apă pentru stropire, imersie, împroșcare
Romhidrol M 491	55%	120 – 160 sec – = ø 4,20°C 5,2 – 7,0 P/40 A	7,5 – 8	15 – 30 min. la 150 – 130°C	Idem M 490 cu temperatura de uscare mai scăzută
Romhidrol M 501	62%	90 – 100 sec. = ø 4 20°C 4,0 – 4,5 P/62%	6,5 – 8,0	–	Rășină complimentară pentru creșterea duritate
Romhidrol AB10n	44 ± 1	–	7,5 – 8,5	–	Aditiv pentru creșterea rezistenței la coroziune a rășinilor solubile în apă.
Romacril TRA-G	66 ± 1/ nB.BG	160 – 220 sec ø 8 100 – 120 P	–	15 – 30 min. la 150 – 130°C	Vopsele pentru electrodepunere

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 11 RĂȘINI ACRILICE ROMÂNEȘTI

Denumirea	Formă de livrare	Viscozitate 20°C	Alte caracteristici	Domenii de utilizare
1	2	3	4	5
Romacril TRHA	45± 1/nBX	20–30 s ø 8 = 15±5 P	Rezistivitate > 2,5 + + 10^6 ohm· cm *IA* = 18 ± 2 mg KOH/g	Răşină termoreactivă hidroxilică pentru emailuri monostrat
Romacril S 1	40–43/AB	40–60 s ø 5 = 5±1 P	*d* = 0,95 ± 0,01	Răşină termoplastică pentru lacuri nitro-nitrocombinate
Romacril S 2	45± 1/T	50–70 s ø 5 = 6,5 – 1 P	*d* = 0,98 ± 0,01	Răşină termoplastică pentru lacuri cu uscare la aer şi emailuri
Romacril TPH-5	40± 1/nBx	30–40 s = 1,2 ± 0,2 P	*d* = 0,91 ± 0,02	Răşină termoplastică pentru lacuri de retuş, lacuri pentru lemn
Romacril DAS-48	49± 1/emulsie tixotropă	Rotovisko M VIII D = 2165-1– V = 19 ± 2 P	*p*H = 8,5–10	Masticuri antifonice
Romacril TRHI	50± 1/AEG.T	80–100 s ø 5 10,25 ± 1,25 P	*d* = 1,00 ± 0,02 i. H = 35 ± 5 mg KOH/g	Lacuri poliuretanice pentru lemn şi metal (componentă hidroxilică)
Romacril TP-S60	100% pulbere albă	–	*T* = 40,3°C *Punct* de topire = 135°C	Lacuri pentru suporturi foarte elastice

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 11 (continuare)

1	2	3	4	5
Romacril DAS-40	50± 1/emulsie	Rotovisko MVIII D = 2165 — 1 V = 6 ± 2 P	*p*H = 7,3 — 7,8 Sedim. centrif. max, 10%	Vopsele emulsionate pentru beton celular autoclavizat
Romacril TRAW	50± 1/nB.SN	20—30 s ⌀ 8 = 15 ± 5 P	*IA* = 30 ± 5 mg KOH *d* = 0,94 ± 0,02	Rășină termoreactivă pentru lacuri și emailuri metal
Romacril TRC	50 ± 1/nB.X	20—30 s ⌀ 8 = 15 ± 5 P	*IA* = 25±5 mg KOH *d* = 0,92 ± 0,02	Rășină termoreactivă pentru lacuri și emailuri cu uscare la cuptor
Romacril TRA-G	60 ± 1/nB.BG	160—220 s ⌀ 8 = 100—120 P	*IA* = 30±5 mg KOH *d* = 1,01 ± 0,02	Vopsele monostrat aplicabile prin electrodepunere
Adeziv EAV	50 ± 1/emulsie apoasă	15—25 s/⌀ 8	Monomer rezidual 10% Sediment centrif. 10%	Adeziv pentru hîrtie, lemn, materiale plastice, piele
Romacril DIA	50—55/emulsie apoasă	15—45 s. /⌀ 8	Idem	Vopsele emulsionate pentru exterior

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 12. RĂȘINI VINILICE ROMÂNEȘTI

Denumirea	Formă de livrare	% conținut de			Viscozitate	Valori		umid %	Ind. saponif. mg KOH/g	Domenii de utilizare
		solide	plast.	monomer		*K*	*p*H			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Aracet D50 M	dispersie albă	46	—	0,8	6 000—15 000	—	4—6	54	—	Poliacetat de vinil pentru vopsele emulsionate de exterior
Aracet DP 10	idem	49	10±2	0,6	2 000—8 000	—	4—6	51	—	Poliacetat de vinil pentru vopsele și adezivi
Aracet DP 25M	idem	49	25±2	0,6	8 000—20 000	—	4—6	51	—	Poliacetat de vinil pentru vopsele emulsionate de exterior
Aracet DP50 I	idem	50	50±2	0,6	2 000 10 000		4—6	50	—	Poliacetat de vinil pentru vopsele emulsionate de interior
Aracet S	pulbere fină, albă	≈100	—	—	—	—	—	0,5	—	Poliacetat de vinil pentru vopsele cu solvenți
Perclorvinil I	granule sau pulbere	≈100	—	—	11—14 s/10AB/T/A		—	0,5	—	Vopsele anticorozive
Perclorvinil II	granule sau pulbere	≈100	—	—	14—21/10 AB/T/A	—	—	—	—	Vopsele anticorozive

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 12 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Aracet APV I	pulbere	100	—	—	—	65—80	—	—	80—135	Alcool polivinilic
Aracetal APV II	pulbere	100	—	—	—	65—80	—	—	<80	Alccool polivinilic
Policlorura vinil tip GE 61	pulbere albă	100	—	—	—	58,1—61	—	—	—	
Policlorura vinil tip GE 64	idem	100	—	—	—	61,1—64	—	—	—	
Policlorura vinil tip 6 E 67	idem	100	—	—	—	64,1—67	—	—	—	
Policlorura vinil tip GE 70	idem	100	—	—	—	67,1—70	—	—	—	
Policlorura vinil tip GE 72	idem	100	—	—	—	70,1—73	—	—	—	
Policlorura vinil tip 2 GE 62	alb-roz	100	—	—	—	54—62	—	—	—	
Policlorura vinil tip 2 GE 68	alb-roz	100	—	—	—	62—70	—	—	—	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 13. NITROCELULOZE ROMÂNEȘTI PENTRU LACURI

Denumire	Vîscozitate 20°C cP	Conținut în			Pigm.	Apă % max.	Culoare mg $K_2Cr_2O_7$	Azot cm^3/g	Domenii de utilizare
		nitroceluloză	Alcool etilic	Plastif.					
Nitroceluloză umectată, tip C3	2,8—3,9	62—65	32—35	—	—	3	130	190—200	Lacuri de șlefuit pentru lemn, lacuri pentru metal
Nitroceluloză umectată tip C7	6,3—8,0	62—65	32—35	—	—	3	130	190—220	Lacuri pentru mobilă și metal
Nitroceluloză umectată tip C 16	13,2—19,4	62—65	32—35	—	—	3	130	190—200	Lacuri pentru metal
Nitroceluloză umectată tip C 100	80—140	62—65	32—35	—	—	3	130	190—220	Lacuri pentru piele, pînză, hîrtie
Nitroceluloză umectată tip C 5000	3800—8200	62—65	32—35	—	—	3	130	190—220	Lacuri pentru hîrtie, piele adezivi
Nitroceluloză umectată solubilă în alcool	5—15	88—90	—	10—12		2	126		Lacuri pentru hîrtie cerneluri poligrafice
Nitroceluloză pigmentată, albă, galbenă	Nitroceluloză tip C 7	26,6—26,7	—	13,3—13,4	60	—	albă sau galb.	—	Emailuri nitrocelulozice pentru metal
Nitroceluloză pigmentată verde	Nitroceluloză tip C 7	33,7	—	16,7	50	—	verde	—	Emailuri nitrocelulozice pentru metal
Nitroceluloză pigmentată albastră	Nitroceluloză tip C7	49,4	—	24,6	26	—	albastră	—	Emailuri nitrocelulozice pentru metal
Nitroceluloză pigmentată roșie	Nitroceluloză tip C 7	50		25	25	—	roșie	—	idem
Nitroceluloză pigmentată neagră	Nitroceluloză tip. C 7	56,7		2 8,3	15	—	neagră	—	idem

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. Myers R. R., Loning, I. S. *Characterization of Coatings*: Physical Techniques Part. I. Vol. 2, Dekker, New York, 1969, p. 3.
2. Fettes, E. M. *Chemical Reaction of Polymers.* Wiley, New York, 1964.
3. Billmeyer, F. W. *Textbook of Polymer Science.* Wiley, New York, p. 16.
4. Small, P. A. J. Appl. Chem (London). **3,** 71 (1953).
5. Carothers, W.H. Chem. Revs. **8,** 353 (1931).
6. Kienle, R.H. J. Soc. Chem. Ind., **55,** 229 (1936).
7. Bradley, T. F. Ind. Eng. Chem., **29.** 440 (1937).
8. Carothers, W. H. J. Am. Chem. Soc. **51,** 2548 (1929).
9. Carothers, W. H. Trans. Faraday Soc., **32,** 39 (1936).
10. Flory, P. J. J. Am. Chem. Soc., **63,** 3083 (1941).
11. Mark, H. ș.a. *Physical Fhemistry of High Polymeric Systems.* Interscience Publishers, New York, 1950.
12. Wiseman. P. *An Introduction to Industrial organic chemistry Applied Science,* London, 1972, p. 261.
13. Beaman, R. G. J. Am. Chem. Soc. 70, 3115—3118 (1948).
14. Schildknecht, C.E., Zoss, A. O., Mc Kinley, C. Ind. Eng. Chem. 39, 180—186 (1947).
15. Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H., Martin, H. Angew. Chem. 67, 426 (1955).
16. Natta, G., ș.a. J. Am. Chem. Soc. **77,** 1708—1710 (1955).
17. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry,* Cornell Univ. Press., Ithaca N.Y. 1953.
18. Stockmayer, W. H. J. Polymer Sci. **9,** 69 (1952).
19. Flory, P. J. J. Am. Chem. Soc. **62.** 1057 (1940).
20. Staudinger, H. *From organic chemistry to Macromolecules.* Wiley-Interscience, N.Y. 1970 p. 118.
21. Golding, B. Polymers and Resins van Nostrand Co, New Jersey 1959, p. 68.
22. Pasternak, R. A., ș. a. *Apparatus for the Rapid Determination of Molecular Weight,* Dechema Monograph **44,** 205—207 (1962).
23. Svedberg, T. ș. a. *The Ultracentrifuge* Oxford University Press, London, 1940.
24. Idem 20, Staudinger, H. *From organic chemistry to Macromolecules.* Wiley—Interscience, N.Y. 1970, p. 123—128.
25. Idem 20, Staudinger, H. *From organic chemistry to Macromolecules.* Wiley — Interscience, N.Y. 1970, p. 128—132.
26. Flory, P. J. *Molecular Weights and Intrinsic Viscosities of Polysobutylenes* J. Am. Chem. Soc. **65.** 372—382 (1943)
27. Schaefgen, J. R. P.a. *Synthesis of Multichain Polymers and Investigation of their Viscosities,* J. Am. Chem. Soc. **70,** 2709—2718 (1948).
28. Stockmayer, W. H., ș.a. *On the estimation of Unperturbed Dimensions from Intrinsic Viscosities,* J. Polimer Sci. C_1, 137—141 (1963).
29. Debye, P., J. Applied Phys. **15,** 338 (1944).
30. Ritchie, P. D. *Physics of Plastics* — van Nostrand — Princeton New Jersey — 1965, p. 18.

Scanned with OKEN Scanner

31. Bueche, F. *Physical properties of Polymers* — Interscience Publishers — Wiley — N.Y. 1962 p. 296.
32. Warrick, E.L. J. Polymer Sci., **27**, 1 (1958).
33. Williams, M.L., ș.a. J. Am. Chem. Soc. **77**, 3701 (1965).
34. Groggins, P.H. *Unit processes in organic synthesis* — Ed. V., Mc Graw Hill — New York, 1958, p. 927.
35. Bunn, C.W. J. Polymer Sci., **16**, 323 (1955).
36. Tabalsky, A.V. *Properties and structure of Polymers* Wiley-New York, 1962, p. 53.
37. Idem 1. Myers, R.R., Lonig I.S., *Characterization of Coatings*: Physical Techniques, Part. I. Vol. 2, Dekker, New York 1969, p. 10.
38. Williams, M.L., ș.a. J. Am. Chem. Soc. **77**, 3701 (1955).
39. Burrell, H. Offic. Dig. **34**, 131 (1962).
40. Flory, P.J. J. Chem. Phys., **17**, 223 (1949).
41. Edgar, O.B. ș.a. J. Polymer Sci. **8**, 1 (1952).
42. Flory, P.J. J. Chem. Phys., **15**, 397 (1947).
43. Burrell, H. *Solubility Parameters for Film Formers*, Off. Dig. **27**, 726—758 (1955).
44. Hoy, K.L. *New Values of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Data*, J. Paint Technol. **42**. 76—118 (1970).
45. Huggins, M.L. *Physical Chemistry of High Polymers*. Wiley, New York, 1958, p. 38.
46. Scott, R.L. J. Polymer Sci. **9**, 423 (1952).
47. Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
48. Kurata, M. ș.a. *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 1960.
49. Bueche, F. J. Chem. Phys. **25**, 599 (1956).
50. Idem 31. Bueche, F. *Physical properties of Polymers Interscience*. Publishers, Wiley, N.*P*., 1962, p. 68.
51. Zisman, W.A. Ind. Eng. Chem. **57**. 1935 (1963).
52. Good, R.J. Grifalco, L.A. J. Phys. Chem. **64**. (561) 1960.
53. Gordon, J.L. J. Phys. Chem. **67**, 1935 (1963).
54. Huntsberger, J.R. Chem. Eng. News **42**, 82 (1964).
55. Krotova, N.A., ș.a. Kolloidn. Zn. **26**. 207 (1964).
56. Skinner, S.M. ș.a., J. Appl. Phys. **24**. 438 (1953).
57. Gordon, J.L. J. Phys. Chem. **67**, 1935 (1963).
58. Cockrell, R..A., Offic. Dig. **37**, 684 (1965).
59. Ward, I.M. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. — Wiley, London, 1971, p. 17.
60. Becker, J.C., ș.a. Off. Dig. 28, 775 (1956).
61. Vieweg, R. *Kunststoff Haadbuch*—Band M., — *Polyacetate, Epoxidharze, fluorhaltige Polymerisate, Silicone u.s.w.* Carl Hanser Verlag, München, 1971.
62. Lee, H., Neville, K. *Handbook of Epoxy Resins*. Mc Graw Holl Book Compr., New York, 1967.
63. Myers, R. Long, J.S. *Film Forming Compositions*. Vol. I, Part. I, Marcel Dekker. Inc. New York, 1967.
64. Idem — volume I, Part. II — Marcel Dekker Inc., New York, 1968.
65. Idem — volume I, Part. III — Marcel Dekker Inc., New York, 1972.
66. Mleziva, J. Defazet, **5**, 197—206 (19744).
67. Wagner, H., Sarx, H.F. *Lackkunstharze*. Carl Hanser Verlag, Müenchn, 1971.
68. Winnacker, K, Küchler, L. *Chemische Technologie*. Vol. 5 (Hans, F. Rauch—Puntigam H., *Lackkunstharze*), Carl Hanser Verlag, München, 1972
69. Moțoiu, I., Moțoiu, M. *Rășini sintetice pentru lacuri, vopsele, cerneluri poligrafice*. Editura tehnică, București, 1972.
70. Kittel, H. *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*. W.A. Colomb Verlag, Berlin, 1974.

Scanned with OKEN Scanner

71. Macher, W. *Elektrotauchlackierung.* Verlag Chemie Weinheim, 1974.
72. Weigel, K. *Katalytische Lackhärtung und ihre Rohstoffe.* Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH-Stuttgart, 1962.
73. Weigel, K, *Expoidharzlacke.* Wissenschaftliche-Verlagsgesellschaft mbH-Stuttgart, ,1962.
74. Saunders, J. H., Frisch, K. C. *Polyurethanes-Chemistry and Technology.* Part. I and Part. II, Interscience Publischers, New York, 1962.
75. Champetier, G., Rabatë, H. *Physique des Peintures, Vernis et Pigments,* Dunod, Paris, 1962 (tome I, II).
76. Weigel, K. *Polyurethanlacke.* Holz Verlag GmbH, Mering, 1962.
77. Robu, C. *Studii privind sinteza şi utilizarea unor copolimeri acrilici în vopsele aplicate prin electrodepunere* (rezumatul tezei de doctorat), Institutul Politehnic Iaşi, 1974.
78. Noll, W. *Chemie und Technologie der Silicone.* Verlag Chemie GmbH, Weinham, 1960.
79. Farbenfabriken Bayer AG, Siliconharze prospect, 1965
80. Farbenfabriken Bayer AG, Roskydal — prospect, 1965.
81. Farbenfabriken Bayer AG Desmodur-Desmophen, prospect, 1966.
82. Farbenfabriken Bayer AG, Pergut, prospect, 1967.
83. Farbenfabriken Bayer AG, Cyklosit, prospect, 1965.
84. Shell Chemicals, Epikote resins for paints, prospect, 1972.
85. Anchor Chemicals Comp. Ltd. Curing agents for epoxide resins, prospect, 1971.
86. Brevete R.S.R. 59665/1969; 64828/1970.
87. Robu, C., Moga, N. Bul ,Informativ CCMP 32, 3—41 (1971).
88. Robu, C., Bul Informativ LCCLC 25, 3—62 (1969).
89. Robu, C. Bul Informativ LC.C. LC 26, 3—42 (1969).
90. Shildknecht, C. Polymer Processes, Interscience Publischers Inc., New York, 1956.
91. Blom, A.V. *Grundlagen der Anstrichwissenschaft.* Verlag Birkhäuser-Basel/Stuttgart, 1954.
92. Champetier, G., Rabaté, H. *Chemie des peintures, vernis et pigments,* Dunod, Paris, 1956 (2 vol.).
93. Brev. R.S.R., 51866/1967.
94. Vieweg, R. *Kunststoff Handbuch* — Band III (Abgewandelte Naturstoffe Carl Hanser Verlag, München, 1965.
95. Idem — Band XI (*Duroplaste*), Carl Hanser Verlag, München, 1968.
96. Idem — Band VII (*Polyurethane*), Carl Hanser Verlag, München, 1966.
97. Rauch-Puntigam, H., Vieker, Th. *Acryl-und Methacrylverbindungen.* Springerverlag, Berlin, 1967.
98. Odian, G. *Principles of Polymerization.* Mc Graw Hill, 1970.
99. Brandrup, J. Immergut E. H. Polymer Handbook. Interscience Publishers, 1965.
100. Robinson, P.V. Winter, K. J.O.C.C.A., **50, 25** (1967).
101. Klein, D. J. of P.T., **42**, 335—351 (1970).
102. Yoshino, M., Shibata, M., Tanaka, M. Sakai, M. J. of P.T., **44**, 116—123 (1972).
103. Brendley W.H. Jr. P.V.P., **63**, 19—27 (1973).
104. Brevet S.U.A. 2.556.075 American Cyanamid Co.
105. Horn N. *Acrylic Resins,* Reinhold Publishing Comp., New York 1962.
106. Brett R. A. *Review of current literature on the paint.* 35, 607—612 (1962).
107. Brevete BP 665—195; BP 842.4.3; BP 842.414; F 1.160.594; Fl 1.160.595; ÖP 180.407; OP 268.875-Hönel-Vianova Kunstharz AG.
108. Koral J. N., Petropoulos J. J. Of P.T. 38, 600—609 (1966).
109. Koral J. N., Blank W., Falzone J. J. of P.T. 40, 156—163 (1968).
110. Hönel, H. Brevet austriac ÖP 198.858.

Scanned with OKEN Scanner

111. Brett, R. A. J.O.C.C.A" 47, 767—798 (1964).
112. Sullivan, M. R. L'industria della Vernice. 21, 7—11 (1967).
113. Solomon, D., Hopwood, J.O.C.C.A 50, 306—321 (1967).
114. Brevete SUA 3.401.130 și B.P. 997629, Archer-Daniels-Midland.
115. Brevete BP 1.102.652 Esso; EP 1.467.595 Chem. W.Huls.
116. Brevete S.U.A. 3.230.162 Ford Motor Co; SUA 3.366.563 și 3.369.983 Pittsburgh Plate Glass Co.
117. van Westrenen, W.J. și colab., Comunicare la al VII-lea Congres Fatipec, Verlag Chemie Weinham (1966).
118. van Westrenen, W.J. și colab., Comunicare la al IX-lea Congres Fatipec, Verlag Chemie Weinham (1968).
119. SHELL, DX—15 Epikote Resin, DX—17 Resin, DX—31 Resin. Prospecte.
120. Brevete BP 1.090.172 Bayer; BP 1.127.232 Constaulda Ltd; BP 1.148.189 Coates Brothers.
121. Brevete OP 271.880 și ÖP 279.162 Vianova Kunstharz AG.
122. Brevete BP 1.146.742 și BP 1.146.858 BASF.
123. Gupta, K. *Fette, Seifen, Anstrichmittel.* **68,** 475—483 (1966); **69,** 790—913 (1967) și **70,** 265—272 (1968).
124. Brevete S.U.A. 3.224.893 și BP 987.346 General Mills Inc.
125. Dieterich, Heberle, Wuest, J.O.C.C.A., **53,** 363—370 (1970).
126. Brevete S.U.A. 3.037.871, General Mills Inc.
127. Tawn, A.R.H. comunicare la al VI-lea Congres, Fatipec, Verlag Chemie (1962).
128. Carswell, T. S. Phenoplasts, Interscience Publischers New York (1947).
129. Boeing, H. V. Unsaturated Polyesters Elsevier Publishing Comp. Amsterdam (1964).
130. Bjorksten, J., Tovery, H., Harker, B., Henning, J. Polyesters and their applications. Reinhold Publishing Comp. New York (1960).
131. Patton, T. C. Alkyd Resin Technology. Interscience Publishers New York (1962).
132. Martens, C. R. Alkyd Resins, Reinhold Publishing Comp. New York (1961).
133. Korschak, W. W. Grundgesetze der Polykondensation. VEB, Verlag Technik Berlin (1953).
134. Warson, H. Paint and Colour Journal. **160,** 3803, 13 (1971).
135. Kuchenbuch J. Fette, Seifen, Anstrichmittel **62,** 326—331 (1960).
136. Brinkman, W. H. Fette, Seifen, Anstrichmittel **64,** 563—565 (1962).
137. Mleziva, J. Vladyka J. Farbe und Lack **68,** 144—154 (1962).
138. Meyer, H. Kunststoffe **51,** 756—762 (1961).
139. Goerden, L. Kunststoffe **51,** 534—537 (1961).
140. Menges, G., Kellenter M. Kunststoffe **61,** 461—465 (1971).
141. Turunen, L., „Kunststoffe" 52, 672—675 (1962).
142. Blaga, A., ș.a. Materiale Plastice **1,** 16—20 (1966).
143. Wagner, H., Sarx, H.F., Lackkunstharze — Hanser Verlag, München, p. 172.
144. Preuss, H.P., Synthetic Resins in coatings. Noyes. New Jersey, 1965.
145. Schramm, J. N. *Chlorinated polyethylene.* Modern Plastics Encyclopedia 1969—1970 (Mc Graw-Hell, New York, 1969).
146. Golding, B. Polymers nad Resins, van Nostrand Co, New Jersey 1959, p. 388.
147. Marek, M., Chmelir, M., J. of Polymer Sc. Partc. **23,** 223—229 (1968).
148. Buckley, D. J. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology,* Vol. 2, Wiley, New York, 1967.
149. Idem 130. Bjorksten, J., ș.a. *Polyesters and their applications,* Reinhold, New York, 1960, p. 160.
150. Schildknecht, C. E. *Vinyl and related polymers.* Wiley, 1952.
151. Payne, H. F. *Organic Coating Technology,* Wiley, 1965, p. 494.
152. Andreas, F. Plaste und Kautschuk, **3.** 153—163 (1970).
153. Idem **64.** Myers R. R., Long J. S. *Film forming compositions* Vol. 1, Part. II, p. 364—372.

Scanned with OKEN Scanner